

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.



日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

09/723,934 Q01033
Filed November 30, 2000
Darryl Mexic
(202) 293-7060
5 of 9

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

1999年11月30日

RECEIVED

出願番号
Application Number:

平成11年特許願第341070号 Technology Center 2600

MAY 10 2001

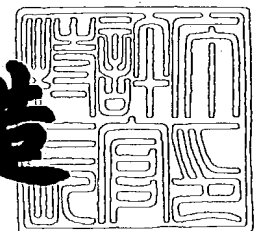
出願人
Applicant (s):

富士写真フイルム株式会社

2000年10月27日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3088841

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日 1990年 8月14日

[変更理由] 新規登録

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地

氏 名 富士写真フイルム株式会社

【書類名】 特許願

【整理番号】 P-33582

【提出日】 平成11年11月30日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03C 7/407

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 野村 秀昭

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 石川 隆利

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100073874

【弁理士】

【氏名又は名称】 萩野 平

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100066429

【弁理士】

【氏名又は名称】 深沢 敏男

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100093573

【弁理士】

【氏名又は名称】 添田 全一

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100105474

【弁理士】

【氏名又は名称】 本多 弘徳

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008763

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9723355

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 カラー画像形成方法及びカラー画像形成装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 撮影済みハロゲン化銀カラー感光材料に現像処理を施し、得られた画像から画像情報を光電的に読み取り、読み取った画像情報を電氣的なデジタル画像情報に変換する画像形成方法において、（１）該現像処理に用いる現像液が、少なくとも pH 7 以下の現像主薬含有液とアルカリ剤含有液から構成されており、（２）該現像処理が該感光材料に該現像主薬含有液とアルカリ剤含有液を供給し、続いて現像液の供給を受けた感光材料を加熱する現像処理であることを特徴とするカラー画像形成方法。

【請求項 2】 撮影済みハロゲン化銀カラー感光材料がポリエステルを主成分とする支持体を有することを特徴とする請求項 1 に記載のカラー画像形成方法。

【請求項 3】 カラー感光材料を現像処理したのち、さらに透明化処理を行い、つづいて得られた画像から画像情報を光電的に読み取ることとを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のカラー画像形成方法。

【請求項 4】 画像を光電的に読み取って変換して得たデジタル画像情報にさらに画像処理を施すことを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載のカラー画像形成方法。

【請求項 5】 現像主薬含有液に含まれる現像主薬がカラー現像主薬であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載のカラー画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、撮影済みのハロゲン化銀カラー感光材料から簡易かつ迅速にカラー画像をえる方法に関する。また、市場で使用されているハロゲン化銀カラー感光材料のカラー画像を電氣的なデジタル画像情報に変換して利用することも可能であり、さらに閑散期にも仕上がり品質が安定なカラー画像形成方法及びその装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

カラー写真市場では、撮影済みのカラー感光材料（以後カラーフィルムとも呼ぶ）を現像所で現像処理し、得られた画像を印画紙にプリントしてカラープリントを得るいわゆるカラーフィルム・ペーパーシステムが通常行われている。カラー写真市場に見られる近年の動向として、（１）現像サイトの分散化、すなわち写真店などの店頭からカラーフィルムを集めて現像し、できあがったカラープリントを写真店経由で顧客に渡す従来の集約型の大型現像所（大ラボ）から、店頭で顧客のフィルムを現像してその場でカラープリントを渡す店頭現像所（ミニラボ）への分散化の動きと、（２）デジタル写真画像の利用拡大、すなわち写真画像をデジタルに扱うデジタルミニラボの出現によって、撮影したフィルムの画像の電子画像化、さらには電子画像を通してのプリントサービスや光記録、磁気記録、光磁気記録、半導体素子記録などの各種画像メディアへの展開の機運が顕著となりつつある。しかしながら、上記（１）に関しては、ミニラボによる現像サイトの分散化によってカラーフィルムを顧客から受け取ってから出来上がりプリントを渡すまでの時間は著しく短縮されたことも事実であるが、なお少なくとも30分程度を要し、その中でもフィルムの現像には10分以上を要しているのが現状である。その上現像処理液を扱うので、メンテナンスに手間がかかり簡易化の余地は少ない。また、上記（２）に関してはフィルム情報のデジタル化サービスには、時間がかかり（たとえば数日も）、またサービス拠点も限られていることが、マルチメディア展開の制約となっている。

【0003】

このような状況にあるので、従来のカラーフィルム・ペーパーシステムに比較して、画像アクセスの面では格段に簡易で短時間であり、画像情報利用の面では、デジタル画像化とそれによる多様な画像メディアへの展開が可能であるような、汎用のカラーフィルムを用いる新たな画像形成システムの実現が望まれている。

【0004】

このニーズにこたえる方法として国際公開WO98/19216及び98/2

5399号では、カラーフィルムを黑白現像し、得られた画像を反射光と透過光で走査して読み取ったそれぞれの画像情報からカラー画像を構成させる方法が開示されている。この方法では、カラーフィルムを搬送させながら現像液と接触させ、そのまま順次走査読み取りを行うので、画像読み取り精度が不十分で、画像情報のノイズが大きいという問題をもっている。また、処理時間がかかり、処理性能の変動も大きい。

【0005】

一方、特開平6-266066号及び特開平6-295035号の各公報では、カラーフィルム中に反射層を設けて読み取り精度の改善を図る改良方法が開示されている。しかしながら、開示された方法の実施のためには、市場に流通している汎用フィルムが適用できないという欠点をもっており、実用的ではない。

また、特開平9-146447号、同9-204031号公報には、現像主薬を内蔵したフィルムを加熱現像して得られた画像から走査読み取りによってデジタル画像情報を得る方法が開示されている。この方法は、迅速かつ単純化された現像処理という点では解決されているが、前記米国特許と同様に汎用フィルムが適用できないという欠点が解決されていない。

【0006】

一方、特開平11-18045号公報には、カラー現像工程を経たカラー感光材料に定着剤を含有する層をもつ定着材料を重ねてハロゲン化銀を溶解除去して簡便に画像形成を行う方法が開示されている。この方法も、迅速かつ単純化された現像処理方法ではあるが、現像液の劣化が起こりやすく、とくに閑散期には画面汚れが発生しやすく、仕上がり写真品質の変動も起こりやすいなど、処理安定性の維持が難しい。

【0007】

以上に述べたように、市販の撮影用カラーフィルムから、簡易でかつ迅速にカラープリントが得られ、かつ画像情報のデジタルな取り扱いにも対応できて、各種の画像メディアへの展開が可能なカラー画像形成システムが、市場から求められていながら、十分にそれに応えていないのが現状である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、以上に述べた市場の要請に応える手段を提示することである。すなわち、第 1 に撮影済みカラーフィルムからデジタルカラー画像情報が得られるカラー画像形成方法を提示することである。第 2 に、色濁りの少ないカラー画像を簡易かつ短時間で得られるカラー画像形成方法を提示することである。第 3 に、閑散期にも仕上がり品質の低下が少ない安定な画像形成方法を提示することである。

デジタルカラー画像情報が得られるカラー画像形成方法は、カラーフィルム画像の利用を、カラープリントや光記録、磁気記録、半導体素子記録、光磁気記録などの各種画像記録メディアへの展開、拡大につなげる方法であり、上記した本発明の目的はこのような意図をも含んでいる。

【0 0 0 9】

【課題を解決するための手段】

本発明者たちは、上記の目的を達成するために現像処理の簡易迅速化と画像読み取り精度の向上の両面から鋭意検討の結果、以下の方法と装置によって発明の目的を達成することができた。すなわち、本発明は以下のとおりである。

【0 0 1 0】

1. 撮影済みハロゲン化銀カラー感光材料に現像処理を施し、得られた画像から画像情報を光電的に読み取り、読み取った画像情報を電氣的なデジタル画像情報に変換する画像形成方法において、(1) 該現像処理に用いる現像液が、少なくとも pH 7 以下の現像主薬含有液とアルカリ剤含有液から構成されており、(2) 該現像処理が該感光材料に該現像主薬含有液とアルカリ剤含有液を供給し、続いて現像液の供給を受けた感光材料を加熱する現像処理であることを特徴とするカラー画像形成方法。

【0 0 1 1】

2. 撮影済みハロゲン化銀カラー感光材料がポリエステルを主成分とする支持体を有することを特徴とする上記 1 に記載のカラー画像形成方法。

【0 0 1 2】

3. カラー感光材料を現像処理したのち、さらに透明化処理を行い、つづいて得

られた画像から画像情報を光電的に読み取ることを特徴とする上記 1 又は 2 に記載のカラー画像形成方法。

【0013】

4. 画像を光電的に読み取って変換して得たデジタル画像情報にさらに画像処理を施すことを特徴とする上記 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載のカラー画像形成方法。

【0014】

5. 現像主薬含有液に含まれる現像主薬がカラー現像主薬であることを特徴とする上記 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載のカラー画像形成方法。

【0015】

本発明は、撮影済み感光材料の現像処理の全工程を行わず、現像工程だけを終えた段階で画像情報を電気的に抽出して利用する簡易・迅速な画像アクセス手法であり、それに加えて加熱現像という手段を取り入れて画像抽出の精度の向上と一層の迅速・簡易化を図ったことと、その現像液組成中の現像主薬とアルカリ剤を現像直前まで混合しない形態にして安定化を図ったことが特徴である。すなわち、(1) 撮影済みハロゲン化銀カラー感光材料に中性 pH のために安定であるが現像活性に乏しい現像主薬溶液と現像賦活能力のあるアルカリ剤溶液とを別々に供給して両者の混合によって現像液の組成とし、ついで現像液を含んだ感光材料を加熱して現像を行う、(2) ついで、画像スキャナーによって各感光層のそれぞれに得られた画像の画像要素を光電的に読み取って電気的な画像情報を得る、(3) 得られた画像情報を演算処理して電気的な青、緑、赤のデジタル画像情報を得る画像形成方法に変換する、という過程によって各種のカラー画像手段に出力することもでき、まだ電子、磁気、光記録メディアに保管して後の利用に備えることもできる。

【0016】

この現像液の主薬とアルカリ剤との分離供給と、現像液を含んだ感光材料の加熱という 2 つの特徴をもつ現像方法を採用することによって、第一に現像の進行が被加熱時間に限られるので、現像調節が容易で、過現像やかぶりが抑制されること、外気温の影響が受けにくくなること、第二に加熱によって画像層が乾燥し

て透明度が増加するので、読み取り精度を制約している透過光による画像読み取りの精度が向上すること、第三に現像液が現像直前まで安定な形で保管され、また多くの態様が使い捨て型処理であるので、現像管理が簡単であり、現像設備も簡単で低コストのものでよいなどの利点を得られる。

また、もっとも重要な利点は、この現像方式では急速加熱と急速現像停止（加熱停止による）が可能なので、銀塩感光材料の弱点とされる湿式現像でありながら、その弱点を解決した迅速性と乾式处理的操作を実現できることである。

【0017】

本発明を適用できるカラー感光材料にはとくに制約はなく、市中で汎用されている一般撮影用カラーフィルムのいずれをも用いることができるが、とくに現像のさいに急速高温現像に対する許容幅の大きなポリエステル支持体を有する感光材料が好ましい。また、ポリエステル支持体は、支持体厚みを薄くすることができるので、支持体に起因する読み取りノイズが減少する点でも有利である。ポリエステル支持体のなかでもポリエチレンナフタレートを支支持体とする感光材料、例えばAPSフィルムが好ましい。

【0018】

また、本発明によれば、現像処理につづいて透明化処理を行って画像物質のノイズとなるハロゲン化銀や必要により現像銀を除去して現像処理済みフィルムの透明度を向上させて画像読み取り精度を高めることができる。

【0019】

さらに、本発明の画像形成方法では、読み取り画像情報から変換された青、緑、赤のデジタル画像情報を、直接あるいは磁気、光記録素子、半導体素子など任意の画像記録メディアを経てカラープリント、インクジェットプリント、感熱転写プリントなどの各種カラープリンターに出力するが、その際に画像処理を施して画像品質や画像利用性をさらに高めることができる。

【0020】

また、本発明は、カラー現像主薬を用いれば、画像は色素画像であり、その読み取りは生成したそれぞれの色素の波長に対応させて行えるので、各画像間の分離性がよく、色濁りの少ない高品質のデジタル画像情報をえることができる。

【0021】

【発明の実施の形態】

以下に本発明の実施の形態について詳細に説明するが、その前に本発明で用いている用語について若干の説明を加えておく。

以下の本発明の画像形成方法の記述においては、本発明に用いる現像に対して、カラー写真市場において通常用いられている現像を標準現像と呼ぶこととする。カラー写真市場では、各現像所が各社の製品（カラー感光材料）を受け入れて世界的に実質的に共通な現像処理方法で現像処理する。例えば、カラーネガフィルム処方がCN16系（富士写真フイルム（株）の指定処方）、C41系（米国イーストマンコダック社の指定処方）、CNK4系（コニカ（株）の指定処方）である。これらが、処理名（商品名）は異なっても、国際的な標準処理と考えられている。これが標準現像の内容である。

【0022】

一般に「現像処理」には、撮影済みの感光材料を、現像し、像を固定し、安定な画像を得る一連の工程を指す広義の「現像処理」と、その中の現像工程を指す狭義の「現像処理」があるが、本発明では「現像処理」は、原則として後者すなわち狭義の「現像処理」を指す。広義の「現像処理」には、「カラーフィルムの現像処理」と記述することとするが、前後関係から明らかな場合には広義の「現像処理」も「現像処理」と呼ぶこともある。

さらに、以下の説明においては「現像処理」と「画像処理」という、内容の異なる2つの「処理」を、「処理」と呼ぶが、混乱を招くおそれのある場所では、それぞれ「現像処理」、「画像処理」と区別して表現する。

【0023】

さて、以上を前置きとしてつぎの順序で本発明の具体的な説明に入る。

1. 本発明の画像形成方法の工程の流れ
2. 現像処理
3. 透明化处理
4. 画像の読み取り、デジタル画像情報への変換を含む画像処理
5. 本発明に用いるカラー感光材料及び関連する補足説明

【 0 0 2 4 】

1. 本発明の画像形成方法の工程の流れ

まず、本発明の方法の流れの概要を図によって説明する。図 1 は、本発明の方法の工程の流れを模式的に示したブロック図である。

図 1 において、フィルム処理及び画像読み取り部 1 1 0 は、現像部 1 1 1 と画像情報読み取り部 1 1 4 からなる。カラーフィルム F は、画像形成装置に装填されてフィルム処理及び画像読み取り部 1 1 0 に搬送され、現像処理部 1 1 1 で現像処理が行われ、表面側、裏面側及びそれらに挟まれた中間の 3 感光層にそれぞれ画像が形成される。この現像処理部 1 1 1 は、現像液供給装置及び加熱装置 H を有し、現像液供給装置は、pH が 7 以下の現像主薬含有液（現像主薬溶液と呼ぶ）を供給する装置 R とアルカリ剤溶液を供給する装置 A からなり、現像主薬溶液とアルカリ剤溶液は現像液を構成する他の成分も一方又は両方の溶液に振り分けて含有しており、装置 R と装置 A から制御された比率でカラーフィルム F に供給されて混合されると現像液の組成になる。現像主薬溶液とアルカリ剤溶液の形で現像液を供給されたカラーフィルム F は加熱装置 H において加熱を受けて実質的に現像が開始される。加熱現像を終えた現像済みカラーフィルム F は、画像情報読み取り部 1 1 4 に送られ、画像を構成する画像要素を画像スキャナー（図示しない）が光電的に読み取って画像情報が得られる。図 1 では、画像情報読み取り部 1 1 4 は、透過光によって読み取る方式が模式的に書かれているが、画像の読み取りは反射光による読み取りと透過光による読み取りを組み合わせで行うのが好ましい態様の一つである。画像情報は、時系列的な電気信号の形で、画像処理部 1 2 0 に電送され、画像処理が行えるようにデジタル信号に変換された後、電気的な青、緑、赤のデジタル画像情報に変換される。

上記の工程によって得られた電気的なデジタル画像情報は、ついで任意のカラー画像の形成手段に適用してカラー画像を得ることができる。

【 0 0 2 5 】

カラー画像形成手段としては、直接銀塩カラープリント、インクジェットプリント、感熱色素転写プリントなどのカラープリンターへ出力できるほか、ディスクやテープ形態の磁気、光、半導体素子などの各画像情報記録媒体へ保管したの

ちそれらからプリンターへ出力してもよく、したがってデジタル画像情報は、画像情報記録媒体と各形態のカラープリント（カラーコピー）との間で変換自在であることも本発明の優れた特徴である。

【 0 0 2 6 】

本発明の画像形成方法では、カラーフィルムの現像処理としては、現像処理を施すのみでよいので、従来汎用の処理であれば現像処理に続いて行われる脱銀や安定浴などの後続処理を行う必要がなく、したがってカラーフィルムの処理工程は極めて簡易でかつ迅速であると同時に、現像液が現像主薬溶液とアルカリ剤溶液の形で供給されて現像開始直前まで混合されず、互いに安定な形態で保存されるので、現像液の劣化がなく、画像品質も維持され、現像剤の保存管理も容易であり、したがって、本発明の目的を迅速性、簡易性及び画像品質の点で満たすものである。

【 0 0 2 7 】

また、本発明では、デジタル画像情報の形で画像が得られるので、現像後のカラーフィルムを保存する必要はないが、保存する必要がある場合には、現像処理済みのカラーフィルムの画像読み取りが終了した後に、漂白と定着処理あるいは漂白定着処理などの脱銀処理と安定浴処理を施して標準現像処理して得たカラーフィルムと同様の長期保存可能な現像済みフィルムを得ることもできる。

【 0 0 2 8 】

2. 現像処理

本発明において、「感光材料に現像液を供給して加熱する現像処理」という意味は、供給される現像液の温度（通常、室温）では目的とする速さの現像進行は得られず、加熱によって実質的な現像が開始される形態の現像処理を指す。したがって高温の現像液を感光材料に適用するいわゆる高温現像ではない。この形態の現像進行を行わせるには、現像液を供給された感光層が加熱されたときの温度が供給される現像液の温度より少なくとも5℃以上、好ましくは10℃以上高い条件が選ばれる。

【 0 0 2 9 】

始めに現像液（主薬溶液とアルカリ剤溶液）の供給方式、すなわち現像処理の

具体的な形態について説明し、つぎに加熱の方式について説明する。

カラーフィルムの感光層へ現像液を供給する方式については、公知の諸方式を用いることができるが、現像主薬溶液については、カラーフィルムを現像主薬溶液に浸漬する浸漬処理方式、現像主薬溶液をカラーフィルム表面に塗布する色々の形式の塗り付け方式、現像主薬溶液をカラーフィルム表面に噴霧するスプレー方式及び現像主薬溶液を含浸したウェッブやシートをカラーフィルム表面と接して溶液を拡散供給するシート処理（又はウェッブ処理）のいずれかで行うことが好ましい。また、アルカリ剤溶液については、塗り付け方式、スプレー方式及びシート処理（又はウェッブ処理）のいずれかで行うことが好ましい。

現像主薬溶液についての上記 4 供給方式とアルカリ剤溶液についての上記 3 供給方式の組み合わせは、いろいろの組み合わせを選択することが可能で、2つの供給方式が同じであっても、異なってもよい。

現像剤の供給が行われたカラーフィルムは、つぎに加熱処理を受ける。

【0030】

現像液は現像開始までの間は、安定な現像主薬溶液とアルカリ剤溶液に分けられており、かつ高温現像と異なって高温度にも曝されないので、現像液の劣化がなく、また扱いも容易であり、ストックタンクなどの現像液保管容器中の空気酸化防止手段も簡単でよい。そのほか、現像液供給量で現像進行が制御され、加熱の終了で被画像部のかぶり生成が抑制されること、したがって現像進行の調節し易いこと、画像読み取り精度が高く、色にゴリの少ない画像品質が得られることなど前記した利点が得られる。

【0031】

現像液の供給は、公知のいずれの方法、方式でも用いることができるが、なかでも感光材料にしみ込むことが可能な量の処理液だけを感光材料に供給して処理する方式は廃液が出ないので好ましく、上記した浸漬処理、塗り付け処理、スプレー処理、シート処理もその条件で液の供給を行うことができる。たとえば、新液処理であれば、感光材料を処理液に浸漬したのち、スクイズローラーで余分の処理液を除去する方法がある。この方法としては特開平 9-15819 号、同 9-15820 号及び同 9-15822 号公報に記載されている方法が好ましい。

【0032】

塗り付け処理としては、グラビア塗布、リバース塗布、ホッパー塗布、スリット塗布などの塗布現像方式など公知の方法が適用できる。また、処理液を担持した媒体を介して感光材料に実質的にしみ込ませるシート処理が好ましい方式の一つである。この方法には特登 2655337 号に記載の方法を挙げることができる。処理液を担持する媒体には、フェルト、織物、スリットや細孔を有する金属などを用いることができる。この中でも特開平 8-290088 号、同 8-290087 号、同 9-138493 号公報に記載されているスポンジなどによる処理液塗り付けの方法が好ましい。

その他の塗り付け処理の方法には、特開昭 59-18153 に記載のローラー塗布方法及びアイヤーバー塗布方法、特開昭 59-18354 に記載の吸水部材を用いて塗布を行う方法、あるいは特開昭 63-144354 号、同 63-144355 号、同 62-38460 号、特開平 3-210555 号等に記載の装置を用いても良い。

【0033】

塗り付け処理は、処理液に粘性を付与しておくのが感光材料に必要量の処理液の供給を確実に行える点で有利な場合が多く、その意味で粘性処理が好ましい態様である。処理液に粘性を付与する粘性剤としては、処理液に溶解しうる有機、無機の高分子材料が用いられる。好ましい粘性付与剤には、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、セルロースアセテートフタレート、カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロースなどの水溶性セルロース誘導体、でんぷんやデキストリン、アルギン酸、ペプチン、多糖類など種々の天然高分子、ガラクトース、サクロース、グルコースなどの糖類、ポリビニルアルコールやその部分鹼化体などのビニルアルコール類、ポリアクリレート、ポリメタアクリレート、ブチルメタアクリレートあるいはそれらの共重合体などの水溶性合成ポリマーなどが挙げられる。

塗り付け処理の好ましい塗り付け量は、最高濃度部が十分に現像されるに足りる量であり、現像液の濃度や感光材料の銀量によって異なるが、通常 $10 \sim 100 \text{ ml/m}^2$ 、好ましくは $15 \sim 50 \text{ ml/m}^2$ である。

【0034】

スプレー処理すなわち噴霧処理は、処理液を感光材料に噴霧することによって処理を行う方法で、処理液の噴霧量を感光材料に実質的にしみ込むことが可能な量だけに調節するのが容易であることが利点である。また、噴霧液量を必要供給液量以上として適用表面を流下する余分の現像液を循環させて再利用してもよい。処理液の噴霧方法、方式、ノズルの数や計上を問わず、また単一の可動ノズルを移動させながら噴霧しても、複数の固定ノズルを用いて噴霧してもよい。また、感光材料を固定してノズルを移動させながら噴霧しても、ノズルを固定して感光材料を移動させながら噴霧してもよい。このなかでも特開平 8-123001 号、同 9-160208 号、同 9-179272 号公報に記載されている処理液を噴射する複数のノズル孔が一定の間隔で感光材料又は処理部材の搬送方向と交差する方向に沿って直線状に並べられたノズルとこのノズルを搬送経路上の感光材料又は処理部材に向かって変移させるアクチュエーターとを有する処理液塗り付け装置によって処理液を噴霧する方法がとくに好ましい。好ましい噴霧量は上記の塗り付け処理の場合と同じである。本発明においては、現像主薬含有液とアルカリ剤含有液を異なるノズルから供給し、同一ヘッドで噴霧塗布することも可能である。

【0035】

処理液を吸蔵したポリマー層やスポンジ層などの処理液担持層を支持体上に有するシート形態の現像シートあるいは、ロール形態の現像ウェッブも好ましく用いることができる。処理シートや処理ウェッブは、その処理液吸蔵層を感光材料の感光層側と接触させた状態で重ね合わせて処理液を感光層に供給する。本発明では、両者を重ね合わせた状態で加熱を行うのが、好ましい実施形態である。処理部材（シートやウェッブ）の処理層は水溶性ポリマーを処理液担持層とすることが好ましい。その例としてはリサーチ・ディスクロージャー 17643 の 27 頁、同 18716 の 651 頁、同 307105 の 873～874 頁および特開昭 64-13, 546 号の 71～75 ページに記載されているものが挙げられる。その中ではゼラチン及びゼラチンと他の水溶性材料（例えばポリビニルアルコール、変成ポリビニルアルコール、セルロース誘導体、アクリルアミド重合体等）

との組み合わせが好ましい。

【0036】

次に現像液を構成する構成成分を現像主薬溶液とアルカリ剤溶液に振り分ける振り分け方について説明する。振り分け方については、処理液の保存安定性確保の原則にしたがってつぎのように行われる。

(1) 2つの溶液に分けることによる保存安定性向上の発現

現像主薬溶液は現像主薬と補恒剤を含有し、かつpHが7以下として空気酸化を受けにくい構成となっており、アルカリ剤溶液は現像活性を付与するアルカリ剤を含有している。その他の現像液構成成分は他の成分との相互作用や空気酸化などによる化学変化や沈殿析出による劣化が起こらないように考慮して現像主薬溶液とアルカリ剤溶液のいずれか、あるいは両方に別けて含有される。したがって、1液構成の現像剤に比較して保存安定性の高い構成となっている。

現像主薬溶液は、好ましくはpH0.1～6.0、より好ましくはpH0.5～3.0である。

(2) 塩基プレカーサーの活用

現像液は2液構成であるので、アルカリ剤溶液中のアルカリ剤は必ずしもアルカリ化合物そのものでなく現像主薬溶液中の構成成分と作用してアルカリ剤を発生する塩基プレカーサーでもよい。その特に好ましい組み合わせが、現像主薬溶液に塩基性金属化合物を含有させ、アルカリ剤溶液には、水の存在下で塩基性金属化合物の金属イオンと錯形成反応を行い塩基を放出させる錯形成性化合物を含有させる方式である。この錯形成性化合物を塩基プレカーサーと呼んでいる。現像主薬溶液とアルカリ剤溶液の混合によって、塩基が放出されて処理液のpHが高くなり、加熱作用も加わって現像が開始される。

使用前のpHは特に規定されるものではないが、pH3～9位が適当である。

塩基プレカーサーを用いる方式については、後にさらに説明する。

【0037】

つぎに現像液の構成について説明する。現像処理には、黒白現像及びカラー現像のいずれを用いることも可能であり、目的に応じて好ましい現像液を選択できる。黒白現像液は、現像活性が強いので、現像時間の一層の短縮が可能であるこ

と、また非画像部のかぶりを抑制して画像ノイズを低減してカラー画像の彩度を高くすることができること、及び現像液が安定であり、処理汚れが少なくかつ液の管理も容易であることなどの利点を有している。一方、カラー現像液を選択すると、色像によって画像の読み取りが可能となって混色の少ない彩度の高い画像を得ることができる。

【0038】

以下は、とくに断らない限り、現像主薬溶液とアルカリ剤溶液が混合されて出来た現像液としての構成を述べる。

黒白現像液には、従来知られている現像主薬を用いることができる。現像主薬としては、ジヒドロキシベンゼン類（たとえばヒドロキノン、ヒドロキノンモノスルホネート、カテコール）、3-ピラゾリドン類（たとえば1-フェニル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4-メチル-4-ヒドロキシメチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4,4-ジヒドロキシメチル-3-ピラゾリドン）、アミノフェノール類（たとえばN-メチル-p-アミノフェノール、N-メチル-3-メチル-p-アミノフェノール、N-メチル-2-スルホアミノアミノフェノール）、アスコルビン酸やエリソルビン酸及びその異性体や誘導体、後述するカラー現像主薬にも用いるp-フェニレンジアミン類などを、単独もしくは組合せて用いることができる。これらの現像主薬は塩の形で用いる場合は、対塩としては硫酸塩、塩酸塩、磷酸塩、p-トルエンスルホン酸塩などの形が用いられる。これらの現像主薬の添加量は、現像液1リットル当り $1 \times 10^{-5} \sim 2 \text{ mol}$ /リットルが好ましい。

【0039】

黒白現像液には、必要により保恒剤を用いることができる。保恒剤としては亜硫酸塩や重亜硫酸塩が一般的に用いられる。これらの添加量は、 $0.01 \sim 1 \text{ mol}$ /リットル、好ましくは $0.1 \sim 0.5 \text{ mol}$ /リットル。また、アスコルビン酸も有効な保恒剤であり、好ましい添加量は、 0.01 mol /リットル $\sim 0.5 \text{ mol}$ /リットルである。その他、ヒドロキシルアミン類、糖類、o-ヒドロキシケトン類、ヒドラジン類等も用いることができる。その場合の添加量は 0.1 mol /リットル以下である。

【0040】

黒白現像主薬溶液のpHは7以下であり、0.1～6であることが好ましいが、アルカリ剤溶液と混合することにより、そのpHは9～13、好ましくは9.5～12.5となる。必要があれば混合後のpHを維持するために各種緩衝剤を用いてもよい。好ましい緩衝剤は、炭酸塩、リン酸塩、ホウ酸塩、5-スルホサリチル酸塩、ヒドロキシ安息香酸塩、グリジン塩、N, N-ジメチルグリシン塩、ロイシン塩、ノルロイシン塩、グアニン塩、3, 4-ジヒドロキシフェニルアラニン塩、アラニン塩、アミノ酪酸塩、バリン塩、リシン塩等をあげることができる。特に炭酸塩、ホウ酸塩、5-スルホサリチル酸塩の使用が上記pH領域を維持し、かつ、安価であるという点で好ましい。緩衝剤は、対塩としてNa、Kなどのアルカリ金属やアンモニウム塩の形で用いられる。これらの緩衝剤は単独で使用しても良く、また、2種以上、併用使用しても良い。更に目的のpHを得るのに、酸及び／又はアルカリを添加しても良い。

酸としては無機・有機の水溶性の酸を用いることができる。例えば、硫酸、硝酸、塩酸、酢酸、プロピオン酸、アスコルビン酸等である。また、アルカリとしては各種水酸化物、アンモニウム塩を添加することができる。例えば水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、アンモニア水、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン等をあげることができる。

【0041】

黒白現像液には、現像促進剤としてハロゲン化銀溶剤を含有するのが好ましい。例えば、チオシアン塩、亜硫酸塩、チオ硫酸塩、2-メチルイミダゾール、特開昭57-63580号記載のチオエーテル系化合物等が好ましい。これらの化合物の添加量は0.005～0.5モル／リットル程度が好ましい。その他、現像促進剤として各種4級アミン類、ポリエチレンオキサイド類、1-フェニル-3-ピラゾリドン類、1級アミン類、N, N, N', N'-テトラメチル-p-フェニレンジアミン等をあげることができる。

【0042】

本発明の黒白現像工程には現像カブリを防止する目的で種々のカブリ防止剤を添加してもよい。カブリ防止剤としては塩化ナトリウム、塩化カリウム、臭化カ

リウム、臭化ナトリウム、沃化カリウムの如きアルカリ金属ハロゲン化物及び有機カブリ防止剤が好ましい。有機カブリ防止剤としては、例えばベンゾトリアゾール、6-ニトロベンズイミダゾール、5-ニトロイソインダゾール、5-メチルベンゾトリアゾール、5-ニトロベンゾトリアゾール、5-クロロベンゾトリアゾール、2-チアゾリルベンズイミダゾール、2-チアゾリルメチルベンズイミダゾール、ヒドロキシアザインドリジンの如き含窒素ヘテロ環化合物及び1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプトベンゾチアゾールの如きメルカプト置換ヘテロ環化合物、さらにチオサリチル酸の如きメルカプト置換の芳香族化合物を使用することができる。これらのカブリ防止剤は、処理中にカラー反転感光材料中から溶出し、これらの現像液中に蓄積するものを含む。

これらのうち、沃化物の添加濃度は $5 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-4}$ モル/リットル程度である。また臭化物もカブリ防止に好ましく、好ましい濃度は0.001モル/リットル \sim 0.1モル/リットル、更に好ましくは0.01 \sim 0.05モル/リットル程度である。

【0043】

更に、本発明の黑白現像液には、膨潤抑制剤（例えば硫酸ナトリウム、硫酸カリウム等の無機塩）や、硬水軟化剤を含有させることができる。

硬水軟化剤としては、アミノポリカルボン酸、アミノポリホスホン酸、ホスホノカルボン酸、有機無機ホスホン酸等、各種構造のものをを用いることができる。以下に具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

エチレンジアミン四酢酸、ニトリロ3酢酸、ヒドロキシエチルイミノジ酢酸、プロピレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、トリエチレンテトラミン六酢酸、ニトリロ-N, N, N-トリメチレンホスホン酸、エチレンジアミン-N, N, N'-N'-テトラメチレンホスホン酸、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸。これらの硬水軟化剤は2種以上併用しても良い。好ましい添加量は0.1g \sim 20g/リットル、より好ましくは、0.5g \sim 10g/リットルである。

又、必要に応じてアルキルスルホン酸、アリールスルホン酸、脂肪族カルボン

酸、芳香族カルボン酸ポリアルキレンイミン等の各種界面活性剤を添加しても良い。

【0044】

本発明における現像処理にカラー現像液を用いる場合は、好ましくは発色現像液が用いられる。発色現像液は、芳香族第一級アミン系発色現像主薬を主成分とするアルカリ性水溶液である。この発色現像主薬としては、p-フェニレンジアミン系化合物が好ましく使用される。p-フェニレンジアミン系化合物の代表例として3-メチル-4-アミノ-N, N-ジエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メタンスルホンアミドエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メトキシエチルアニリンおよびこれらの硫酸塩、塩酸塩、リン酸塩もしくはp-トルエンスルホン酸塩、テトラフェニルホウ酸塩、p-(t-オクチル)ベンゼンスルホン酸塩などが挙げられる。これらの現像主薬は必要により、2種以上併用しても良い。好ましい添加量は0.005モル/リットル～0.1モル/リットル好ましくは0.01モル/リットル～0.05モル/リットル程度である。

【0045】

カラー現像液のpHは8～13の範囲が好ましく、最も好ましくはpH10.0～12.5である。このpHを維持するのに各種緩衝剤が用いられる。

カラー現像液には、黑白現像液の説明で前記した各種の緩衝剤を用いることができる。とくに5-スルホサリチル酸塩、四ホウ酸塩、ヒドロキシ安息香酸塩は、溶解性、pH10.0以上の高pH領域での緩衝能に優れ、カラー現像液に添加しても写真性能面への悪影響（ステインなど）がなく、安価であるといった利点を有しており、カラー現像液用の緩衝剤として好ましい。

該緩衝剤のカラー現像液への添加量も、黑白現像液の説明で前記した量が適切である。

【0046】

また、カラー現像液には必要に応じて種々の現像促進剤を併用してもよい。

また、現像促進剤としては、米国特許第2648604号、特公昭44-95

03号、米国特許第3171247号で代表される各種のピリジニウム化合物やその他のカチオニック化合物、フェノサフラニンのようなカチオン性色素、硝酸タリウムや硝酸カリウムの如き中性塩、特公昭44-9304号、米国特許第2533990号、同第2531832号、同第2950970号、同第2577127号記載のポリエチレングリコールやその誘導体、ポリチオエーテル類などのノニオン性化合物、米国特許第3201242号記載のチオエーテル系化合物を使用してもよい。

【0047】

また、必要に応じてベンジルアルコールやその溶剤であるジエチレングリコール、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン等を用いることができる。但し、環境負荷や液の溶解性、タールの発生等を考慮すると、これらの使用は、極力少ない方が好ましい。

【0048】

また、黑白現像液と同様のハロゲン化銀溶剤を含有することもできる。例えば、チオシアン酸塩、2-メチルイミダゾール、特開昭57-63580号記載のチオエーテル系化合物等が挙げられる。

【0049】

カラー現像液にはカブリ防止剤を通常添加するが、これも黑白現像液の説明で述べた説明が当てはまる。

【0050】

本発明に係わる発色現像液には、各種保恒剤を用いることができる。

代表的な保恒剤としては、ヒドロキシルアミン類と亜硫酸塩を用いることができる。これらの添加量は0~0.1モル/リットル程度である。

本発明に用いられるカラー現像液は、前記ヒドロキシルアミンや亜硫酸イオンに替えて有機保恒剤を含有することがより好ましい場合がある。

【0051】

ここで有機保恒剤とは、カラー感光材料の処理液へ添加することで、芳香族第一級アミンカラー現像主薬の劣化速度を減じる有機化合物全般を指す。即ち、カラー現像主薬の空気などによる酸化を防止する機能を有する有機化合物類である。

が、中でもヒドロキシルアミン誘導体（ヒドロキシルアミンを除く。）、ヒドロキサム酸類、ヒドラジン類、ヒドラジド類、フェノール類、 α -ヒドロキシケトン類、 α -アミノケトン類、糖類、モノアミン類、ジアミン類、ポリアミン類、四級アンモニウム塩類、ニトロキシラジカル類、アルコール類、オキシム類、ジアミド化合物類、縮環式アミン類などが特に有効な有機保恒剤である。特開平1-186939号や同1-187557号に記載されたようなアミン類、特開昭54-3532号記載のアルカノールアミン類、特開昭56-94349号記載のポリエチレンイミン類、米国特許第3,746,544号等記載の芳香族ポリヒドロキシ化合物等を必要に応じて用いても良い。特にトリエタノールアミンのようなアルカノールアミン類、N,N-ジエチルヒドロキシルアミンやN,N-ジ（スルホエチル）ヒドロキシルアミンのようなジアルキルヒドロキシルアミン、N,N-ビス（カルボキシメチル）ヒドラジンのようなヒドラジン誘導体（ヒドラジンを除く。）あるいはカテコール-3,5-ジスルホン酸ソーダに代表される芳香族ポリヒドロキシ化合物の添加が好ましい。

【0052】

これらの有機保恒剤の添加量は、好ましくは0.02モル／リットル～0.5モル／リットルより好ましくは0.05モル／リットル～0.2モル／リットル程度であり必要により2種以上併用しても良い。

【0053】

その他、本発明に係わる発色現像液には、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールのような有機溶剤；色素形成カプラー；シトラジン酸、J酸、H酸のような競争カプラー；ナトリウムボロンハイドライドのような造核剤；1-フェニル-3-ピラゾリドンのような補助現像薬；黒白現像液の項に記載したキレート剤（硬水軟化剤）及び黒白現像液の項に記載した界面活性剤を含有することができる。

【0054】

塩基プレカーサを用いるアルカリ剤溶液についてさらに説明する。この溶液は黒白及びカラーのいずれの現像主薬溶液とも組み合わせることができる。

金属イオンに対する錯形成化合物としては、分析化学におけるキレート剤とし

て公知のものを使用できる。例えばエチレンジアミン四酢酸等のアミノポリカルボン酸（塩も含む）、アミノホスホン酸（塩も含む）、ピリジンカルボン酸（塩）、ピコリン酸などが使用される。錯形成化合物は、塩基で中和して塩の形で用いるのが好ましい。特にグアニジン類、アミジン類、などが好ましい。

その添加量は、適用されるカラーフィルムの塗布銀量1モルに対して1～10モル、より好ましくは1～5モルとなるようにアルカリ剤溶液に添加される。

また、現像主薬溶液にも、化学量論的に同量の塩基性金属化合物が含まれる。このアルカリ剤溶液のアルカリ剤の一部又は全部を塩基プレカーサーに代える方式は、処理液の保管中の経時安定性に優れるほか、塗り付け処理やシート又はウェブ処理の場合にとくに簡易な操作で現像を行えて好都合である。

【0055】

さらに、塩基プレカーサーを含むアルカリ剤溶液には、界面活性剤、かぶり防止剤、錯形成化合物、防黴剤、防菌剤を含有させてもよく、またこのアルカリ剤溶液は、その目的とする機能から塩基プレカーサーと水だけから構成されていてもよい。

【0056】

塩基プレカーサーを用いる方式も含めて、現像処理時間は、黑白現像では3秒～1分、好ましくは5秒～60秒であり、発色現像では5秒～2分、好ましくは10秒～2分である。処理温度は個々の実施態様については、すでに述べたが、本方式の一般的な加熱現像温度の範囲としては、20°～100℃、好ましくは33°～90℃である。

【0057】

次に加熱手段について説明する。加熱手段としては、公知の任意の方法、方式を選択できるが、①温風やスチームによる送風加熱方式、②赤外線などによる加熱方式、③ヒートローラーによる加熱のような接触電熱加熱方式、④マイクロ波照射のような電磁波加熱方式が好ましい。

【0058】

送風加熱方式は、カラーフィルムの表面と必要により裏面にも温風やスチームをあてて加熱する方式であり、新鮮風が効率よく当たるようにノズル吹き出しな

どのインピージメント加熱が好ましい。とくに、セラミック温風ヒーターも好ましく用いられる。その場合の供給風量としては毎分 $4\text{ m}^3 \sim 20\text{ m}^3$ が好ましく、特に $6\text{ m}^3 \sim 10\text{ m}^3$ が好ましい。セラミック温風ヒーターの加熱防止用サーモスタットは、伝熱によって動作させる方式が好ましく、取付け位置は、放熱フィンや伝熱部を通じて風下または風上に取りつけるのが好ましい。また、スチームをあてて加熱する方法も好ましい方法である。

送風温度は $40 \sim 100^\circ\text{C}$ 、好ましくは $50 \sim 90^\circ\text{C}$ である。

【0059】

赤外線加熱方式はタングステンランプなどの近赤外線成分の多い電灯を用いたり、遠赤外線を放射するセラミックヒーターや電熱ヒーターによって非接触加熱を行う方式である。近赤外線ヒーターの波長は $0.8\text{ }\mu\text{m} \sim 1.0\text{ mm}$ の範囲であり、好ましくは遠赤外線ヒーター、とりわけ $2500 \sim 25000\text{ nm}$ の波長の熱線による加熱が好ましい。近赤外線又は遠赤外線を放射するヒーターの表面温度は $50 \sim 300^\circ\text{C}$ 程度であり、カラーフィルムの表面の温度は室温から 100°C 、好ましくは室温から 80°C で加熱するのがよい。

赤外線放射用の電熱ヒーターは、セラミックやニクロム線などの電熱抵抗体を棒状のまま用いる棒状（ストレート）型ヒーターや電熱棒が密に接するように折り曲げて平面状に配置した面放射式のヒーターが用いられる。また、板状のセラミックなどの電気抵抗体を用いたパネルヒーターを用いてもよい。

【0060】

接触加熱方式では、加熱されたヒートローラーをカラーフィルムの表面又は裏面に圧着して加熱する方式で、ここで言うヒートローラーとは、中心部に外周部を加熱するための温度コントロール可能な熱源（例えば金属抵抗発熱体、ハロゲンランプなど）を装着した熱伝導性のよい金属（例えばアルミニウム、ステンレス、鉄、銅など）またはプラスチック素材（例えばベークライトなど）を用いたローラーで構成され、その最外周部がフィルムと接着せず、熱の分布を均一化する材料、たとえばテフロンまたはシリコンゴムなどによって被覆され外周が適度に加熱されている搬送ローラーである。例えば、直径が $12 \sim 80\text{ mm}$ 、長さが $30 \sim 110\text{ cm}$ のものが好ましく用いられる。

又、ヒートローラーの表面温度は40～150℃であり、より好ましくは60～100℃である。ヒートローラーは、千鳥型の配置でも、対向型の配置でもよいが、特に対向型が好ましい。

なお、ヒートローラーをヒートドラムに変えた加熱ドラム現像も本発明に適用できるが、ドラムの径が大きいこととドラム1本で行われること以外はヒートローラー加熱方式と実質的な相違はないので、説明は省略する。

【0061】

電磁加熱方式は、マイクロ波加熱がもっぱら用いられる。マイクロ波の発振装置としては、マグネトロン、クライストロン、電子発振する進行波管などが用いられるが、とくにマグネトロンが本発明の目的には好ましく、発振周波数915又は2450MHz（メガヘルツ）、とくに2450MHz（メガヘルツ）のマイクロ波加熱が適している。

カラーフィルムの表面のマイクロ波の分布を均一化するために、カラーフィルム又は発振源あるいはその両方を回転または移動させながら照射を行うのがよく、複数の発振源を配列してカラーフィルムが順次照射を受けながら搬送される方式をとることも好ましい。

【0062】

上記の加熱方式はいずれも本発明に好ましく用いられるが、とくに送風加熱方式と赤外線加熱方式は非接触型であって汚れが付きにくく、かつメンテナンスが容易であるので好ましく、そのなかでもスチーム加熱方式と赤外線加熱方式が好ましい。また、これらを併用するのも好ましい方法である。

上記した各加熱方式は、2種類以上を併用して行うこともできて一層迅速で均一な乾燥を行うことができる。

【0063】

以下に実際の加熱現像の例を示すが、本発明に用いられる加熱現像の形態は、これらの例に限定されるものではない。

図2は、粘性現像主薬溶液のローラー塗布による供給とウェット処理によるアルカリ剤溶液の供給に加熱ドラムによる接触加熱を組み合わせた例を示す構造概略図である。装置の構成と装置内のフィルムに対する現像作用とを併せて説明す

る。カラーフィルムFは、フィルム接合室200で搬送リーダーに接合されて送り出しフィルム検出部材203を経て矢じるしAの方向に搬送されて粘性液を入れた液槽（ギーサー）206で、感光層面（下側）をローラーに接する形で現像液の塗布が行われる。一方、アルカリ剤ウエップ174は、送り出しローラー174から送り出されてアルカリ剤溶液槽204でアルカリ剤の含浸がなされたのちにカラーフィルムの感光層側とウエップのアルカリ剤含浸側同士が接するように重ねられて加熱ドラム170に送り込まれ、この状態で図示のように時計方向に加熱ドラム170を半周して、剥離用ローラー175に至る。この間フィルムFは加熱されて現像が行われ、蒸発も防がれているので、蒸発潜熱による熱損失がないので感光層の深さ方向に均一に加熱されて効果的に現像が進行する。剥離用ローラー175でアルカリ剤ウエップは巻き取りローラー180に巻き取られるとともに、アルカリ剤ウエップが剥がされて加熱ドラム170から離れたフィルムFは加熱が終わるので現像が停止すると同時に表面を通しての水分蒸発によって乾燥が始まる。次いでフィルムFは、ガイドローラー177によって画像情報読み取り部に至る。画像情報読み取り装置は、1つでもよいが、図2に示した態様では第一画像情報読み取り部112に送られて、読み取り光源211RA又は211RBあるいはその両方と読み取りセンサー209RA又は209RBあるいはその両方とによって反射画像が読み取られる。第一画像情報を読み取ったフィルムFは、第二画像情報読み取り部114に送られて読み取り光源211Tと読み取りセンサー209Tによって透過画像が読み取られる。本実施態様においては、ヒートドラムの表面温度は50～120℃であり、好ましい温度は80～100℃である。また、現像液は後に述べるように粘性化剤が添加され、かつ前記した組成のカラー又は黑白現像液である。

【0064】

本実施形態では、フィルムFを迅速に効率的に加熱し、かつ加熱時間が終了すると余熱時間を残さないで急速に室温（環境温度）にもどさせることが可能である。また、上記の利点に加えて、高温加熱でありながら短時間加熱であるので、消費エネルギーの原単位の増加はなく、騒音やコストの増加等を招かない。

以上で現像処理の説明を終わり、つぎに本発明のカラーフィルムの現像処理の

好ましい態様に用いられる透明化处理について述べる。

【0065】

3. 透明化处理

本発明において、透明化处理は、現像済みの感光材料中の未現像層のハロゲン化銀の除去処理を指す。したがって実質的には、ハロゲン化銀写真感光材料の定着処理に共通する部分も多いが、定着処理が画像を固定して長期的な安定性を確保する目的の処理であるのに対して、本発明の透明化处理は非画像部の透過率を高めて画像読み取り精度を向上させる目的の処理であるので、それぞれの目的に応じて細部において異なってもよい。

透明化处理の方法、方式は、浸漬処理、塗り付け処理、噴霧処理など種々の公知の方法、方式を用いることができる。その詳細については、現像処理の項で述べた記載が当てはまる。

また、処理温度や処理時間に関しても現像の項で述べた記載と同じである。

【0066】

透明化处理用の処理液の組成は、以下に示すように実質的に定着液の組成と同等であるが、カラー現像液で処理された場合には、透明化处理液に漂白剤を含有させて漂白定着液と同様の現像銀と残存ハロゲン化銀の両方を除去可能とすることが好ましい。

【0067】

透明化处理液には、公知の定着剤、即ちチオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸アンモニウムなどのチオ硫酸塩、チオシアン酸ナトリウム、チオシアン酸アンモニウムなどのチオシアン酸塩、エチレンビスチオグリコール酸、3, 6-ジチア-1, 8-オクタンジオールなどのチオエーテル化合物およびチオ尿素類などの水溶性のハロゲン化銀溶解剤であり、これらを1種あるいは2種以上混合して使用することができる。また、特開昭55-155354号公報に記載された定着剤と多量の沃化カリウムの如きハロゲン化物などの組み合わせからなる特殊な漂白定着液等も用いることができる。本発明においては、チオ硫酸塩特にチオ硫酸アンモニウム塩の使用が好ましい。1リットルあたりの定着剤の量は、0.3～2モルが好ましく、更に好ましくは0.5～1.0モルの範囲である。

【0068】

透明化処理液には、種々の公知の有機酸（例えばグリコール酸、琥珀酸、マレイン酸、マロン酸、クエン酸、スルホ琥珀酸など）、有機塩基（例えばイミダゾール、ジメチルイミダゾールなど）あるいは、2-ピコリン酸を始めとする特開平9-211819号公報に記載の一般式（A-a）で表される化合物やコージ酸を始めとする同公報に記載の一般式（B-b）で表される化合物を含有することが好ましい。これら化合物の添加量は、処理液1リットル当たり0.005～3.0モルが好ましく、さらに好ましくは0.05～1.5モルである。

透明化処理液のpH領域は、3～8が好ましく、更には4～7が特に好ましい。pHがこれより低いと銀漂白剤も含んでいる場合の脱銀性は向上するが、液の劣化及びシアン色素のロイコ化が促進される。逆にpHがこれより高いと脱銀が遅れ、かつステインが発生し易くなる。

pHを調整するためには、必要に応じて塩酸、硫酸、硝酸、重炭酸塩、アンモニア、苛性カリ、苛性ソーダ、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等を添加することができる。

【0069】

透明化処理液は、保恒剤として亜硫酸塩（例えば、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸アンモニウム、など）、重亜硫酸塩（例えば、重亜硫酸アンモニウム、重亜硫酸ナトリウム、重亜硫酸カリウム、など）、メタ重亜硫酸塩（例えば、メタ重亜硫酸カリウム、メタ重亜硫酸ナトリウム、メタ重亜硫酸アンモニウム、など）等の亜硫酸イオン放出化合物や、p-トルエンスルフィン酸、m-カルボキシベンゼンスルフィン酸などのアリールスルフィン酸などを含有するのが好ましい。これらの化合物は亜硫酸イオンやスルフィン酸イオンに換算して約0.02～1.0モル/リットル含有させることが好ましい。

【0070】

保恒剤としては、上記のほか、アスコルビン酸やカルボニル重亜硫酸付加物、あるいはカルボニル化合物等を添加しても良い。

更には、キレート剤、消泡剤、防カビ剤等を必要に応じて添加しても良い。

本発明において透明化処理の処理時間5～240秒、好ましくは10～60秒

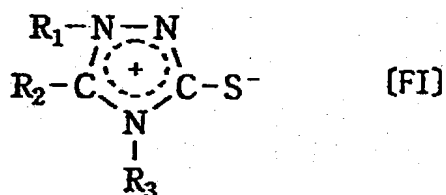
である。処理温度は25℃～90℃、好ましくは30℃～80℃である。また、補充量はカラーフィルム1m²当たり20ml～250ml、好ましくは30ml～100ml、特に好ましくは15ml～60mlである。

【0071】

透明化処理液には、処理方式にしたがってそのままあるいは塗付け現像の項で述べた粘性化剤を含有させて使用することができる。また、定着促進剤を添加することが、透明化速度と透明度を高める点で好ましい。透明化促進剤としては、チオシアン酸塩、イミダゾール類、チオエーテル類などの公知の定着促進剤のいずれも有効であるが、そのなかでも効果の大きい定着促進剤は、下記一般式〔FI〕、〔FII〕及び〔FIII〕で示される化合物である。

【0072】

【化1】



【0073】

式中、R₁、R₂、およびR₃は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アミノ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アシル基、チオアシル基、カルバモイル基またはチオカルバモイル基を表わす。但しR₁とR₃は同時に水素原子になることはない。

【0074】

【化2】



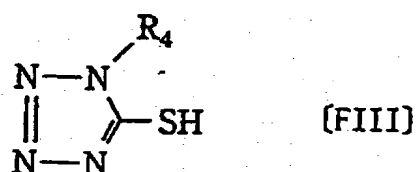
【0075】

式中、X及びYはアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、ヘ

テロ環基、 $-N(R_{11})R_{12}$ 、 $-N(R_{13})N(R_{14})R_{15}$ 、 $-OR_{16}$ 又は $-SR_{17}$ を表す。XとYは環を形成しても良い。但し、XとYのうち、少なくとも一つはカルボン酸もしくはその塩、スルホン酸もしくはその塩、ホスホン酸もしくはその塩、アミノ基またはアンモニウム基、水酸基の少なくとも一つで置換されているものとする。 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 及び R_{15} は、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基又はヘテロ環基を表し、 R_{16} 及び R_{17} は水素原子、カチオン、アルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基又はヘテロ環基を表わす。

【0076】

【化3】



【0077】

式中、 R_4 は、ヒドロキシアルキル基を表す。

【0078】

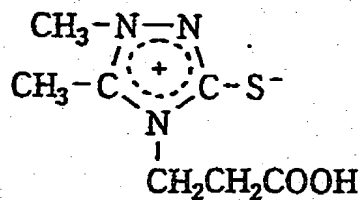
以下、本発明の一般式〔F I〕の化合物についてさらに詳細を説明する。 R_1 、 R_2 、および R_3 のアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アリール基としては炭素数1～10の場合が好ましく、特に水素原子や炭素数1～5のアルキル基の場合が好ましい。これらの基は各種置換基にて置換されていても良く、好ましい置換基としては、ヒドロキシ基、アミノ基、スルホン酸基、カルボン酸基、ニトロ基、リン酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基、メルカプト基、シアノ基、アルキルチオ基、スルホニル基、カルバモイル基、カルボンアミド基、スルホンアミド基、アシルオキシ基、スルホニルオキシ基、ウレイド基、チオウレイド基などがあげられる。更に、 R_1 、 R_2 、および R_3 のうち少なくとも1つは水溶性基にて置換されたアルキル基であることがより好ましい構造である。ここで水溶性基とは、ヒドロキシ基、アミノ基、スルホン酸基、カルボン酸基、リン酸基を表し、アルキル基の炭素数として

は 1~4 が好ましい。特に、スルホン酸基、カルボン酸基の場合が好ましい。
更に、必要に応じて 2 つ以上の置換基を有しても良い。以下に本発明の一般式 (I) の具体的な化合物例を示すが、これらに限定されるものではない。

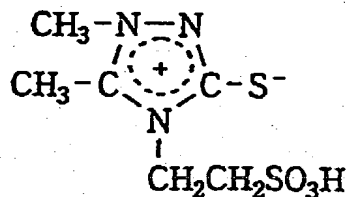
【0079】

【化 4】

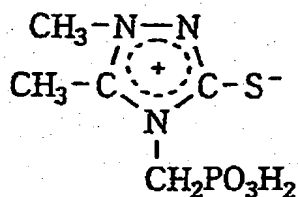
FI-1



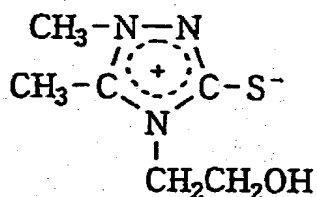
FI-2



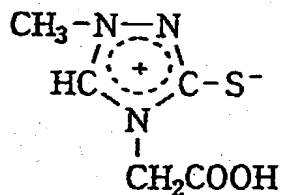
FI-3



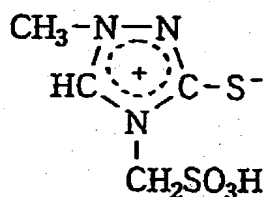
FI-4



FI-5



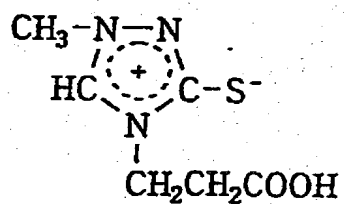
FI-6



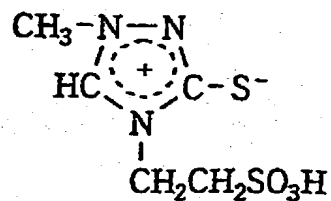
【0080】

【化 5】

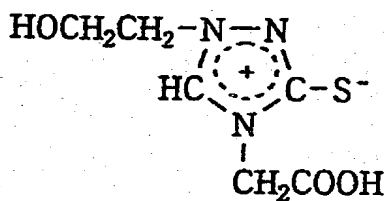
FI-7



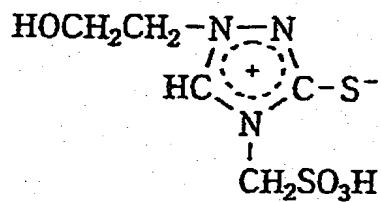
FI-8



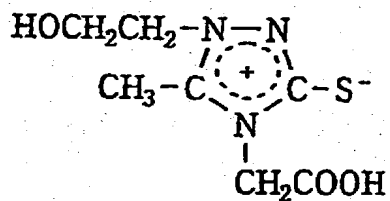
FI-9



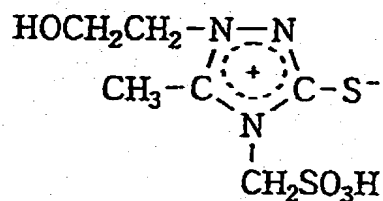
FI-10



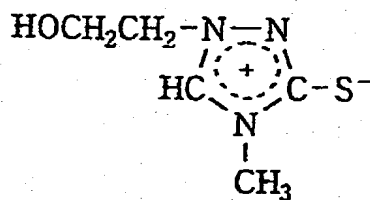
FI-11



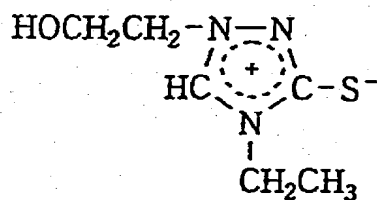
FI-12



FI-13



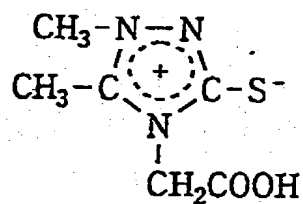
FI-14



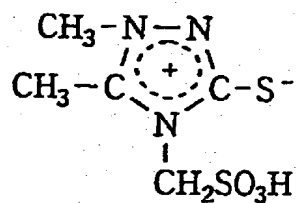
【0 0 8 1】

【化 6】

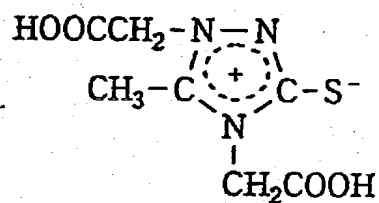
FI-15



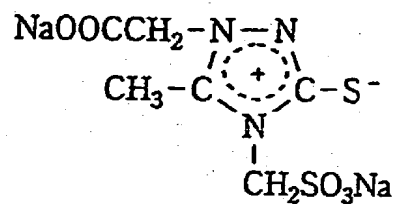
FI-16



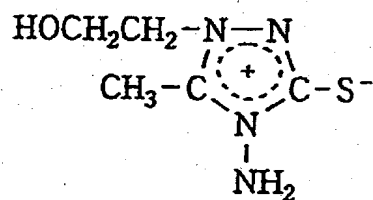
FI-17



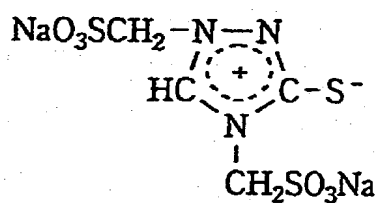
FI-18



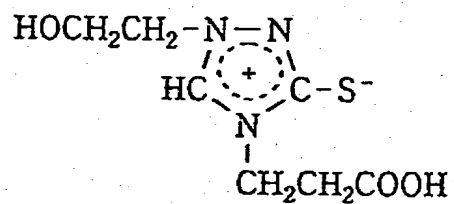
FI-19



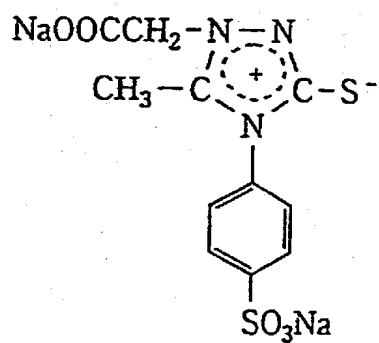
FI-20



FI-21



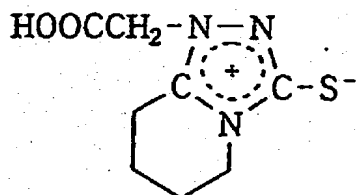
FI-22



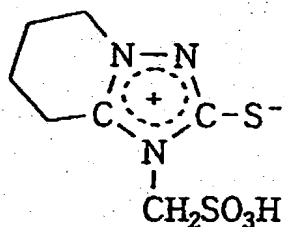
【0 0 8 2】

【化 7】

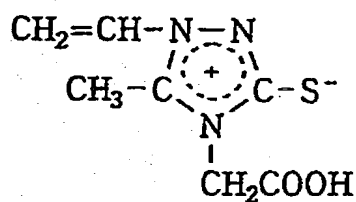
FI-23



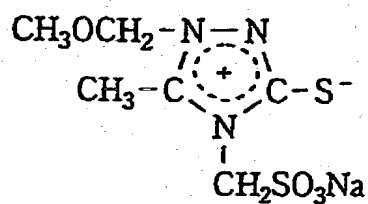
FI-24



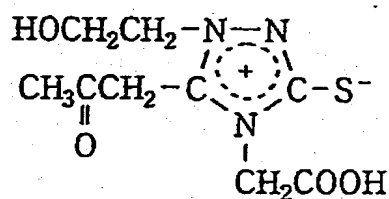
FI-25



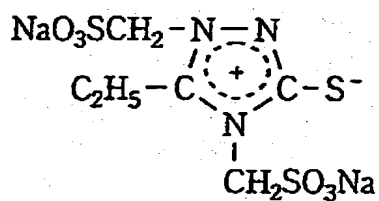
FI-26



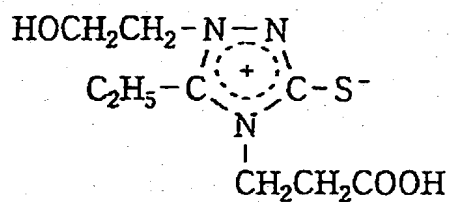
FI-27



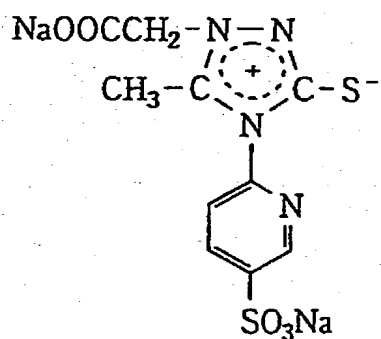
FI-28



FI-29



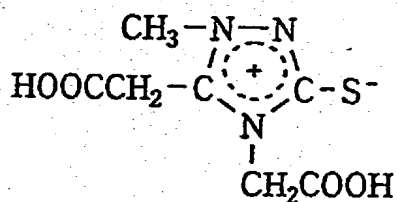
FI-30



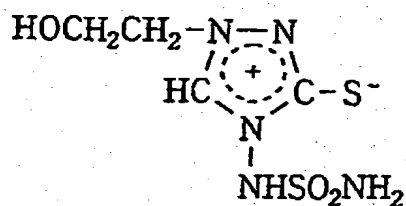
【0083】

【化 8】

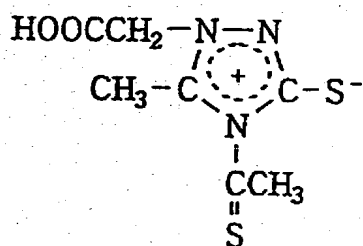
FI-31



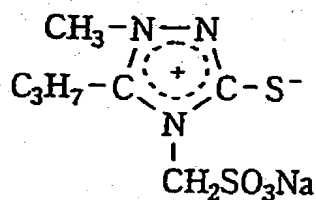
FI-32



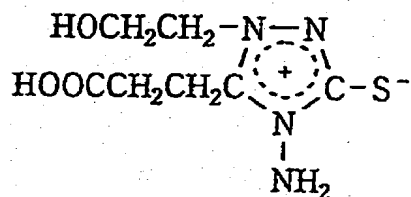
FI-33



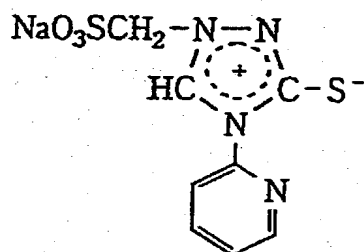
FI-34



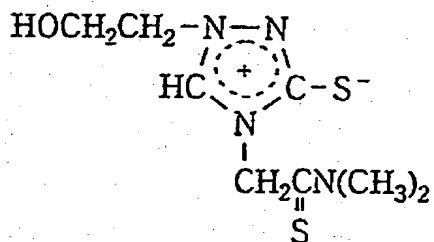
FI-35



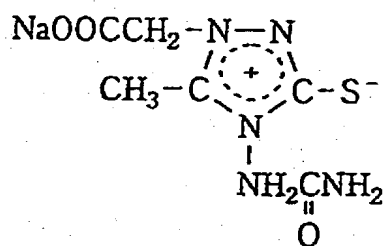
FI-36



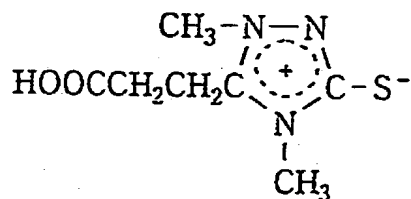
FI-37



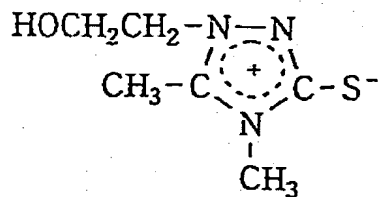
FI-38



FI-39



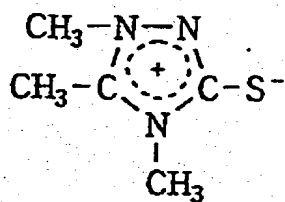
FI-40



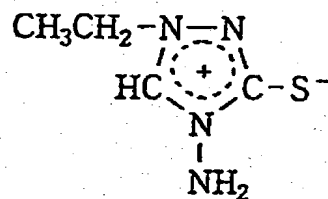
【0 0 8 4】

【化 9】

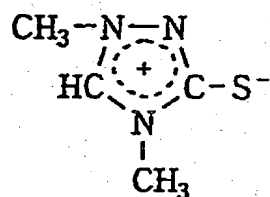
FI-41



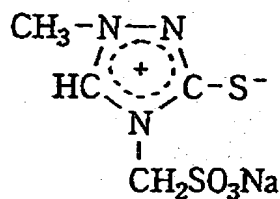
FI-42



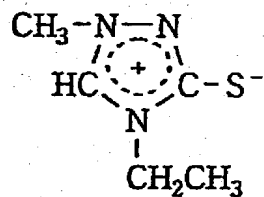
FI-43



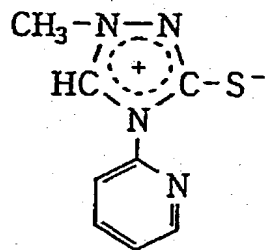
FI-44



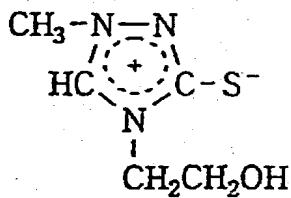
FI-45



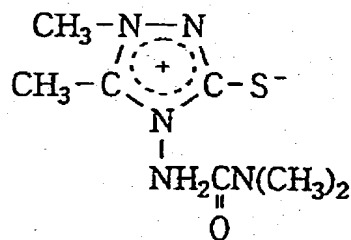
FI-46



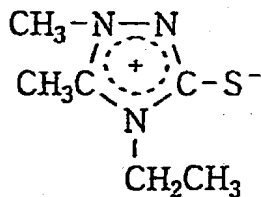
FI-47



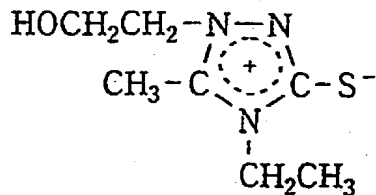
FI-48



FI-49



FI-50



【 0 0 8 5 】

本発明の一般式〔F I〕の化合物は、ジャーナル・オブ・ヘテロサイクリック

・ケミストリー (J.Heterocyclic Chem.) 2、105 (1965)、ジャーナル・オブ・オーガニック・ケミストリー (J.Org.Chem.) 32、2245 (1967)、ジャーナル・オブ・ケミカル・ソサエティー (J.Chem.Soc.) 3799 (1969)、特開昭60-87322号、同60-122936号、同60-117240号、特開平4-143757号等に記載の方法にて合成することができる。上記化合物は、定着液や漂白定着液に、定着剤として単独に使用される場合には、0.03~3モル/リットル好ましくは0.05~2モル/リットル用いられる場合が好ましい。

【0086】

次に、本発明の一般式〔FII〕の化合物について詳細を説明する。一般式〔FII〕中、X、Y、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} 及び R_{17} で表されるアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基及びヘテロ環基としてはそれぞれ以下の例があげられる。すなわち、置換もしくは無置換の炭素数1~10のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ヘキシル基、イソプロピル基、カルボキシエチル基、スルホエチル基、アミノエチル基、ジメチルアミノエチル基、ホスホプロピル基、カルボキシメチル基、ヒドロキシエチル基）、置換もしくは無置換の炭素数2~10のアルケニル基（例えば、ビニル基、プロピニル基、1-メチルビニル基）、置換もしくは無置換の炭素数7~12のアラルキル基（例えば、ベンジル基、フェネチル基、3-カルボキシフェニルメチル基、4-スルホフェニルエチル基）、置換もしくは無置換の炭素数6~12のアリール基（例えば、フェニル基、ナフチル基、4-カルボキシフェニル基、3-スルホフェニル基）、置換もしくは無置換の炭素数1~10のヘテロ環基（例えば、ピリジル基、フリル基、チエニル基、イミダゾリル基、ピロリル基、ピラゾリル基、ピリミジニル基、キノリル基、ピペリジル基、ピロリジル基のような5ないし6員環が好ましい）を表す。

【0087】

一般式〔FII〕中、 R_{16} 及び R_{17} で表されるカチオン基はアルカリ金属、アンモニウムを表す。XとYは環を形成してもよい。XとYとで形成される環としては例えばイミダゾリン-2-チオン環、イミダゾリジン-2-チオン環、チアゾ

リン-2-チオン環、チアゾリジン-2-チオン環、オキサゾリン-2-チオン環、オキサゾリジン-2-チオン環、ピロリジン-2-チオン環、またはそれぞれのベンゾ縮環体が挙げられる。

【0088】

ただし、X及びYのうち少なくとも一つはカルボン酸もしくはその塩（例えば、アルカリ金属塩、アンモニウム塩）、スルホン酸もしくはその塩（例えば、アルカリ金属塩、アンモニウム塩）、ホスホン酸もしくはその塩（例えば、アルカリ金属塩、アンモニウム塩）、アミノ基（例えば、無置換アミノ基、ジメチルアミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基の塩酸塩）またはアンモニウム基（例えば、トリメチルアンモニウム基、ジメチルベンジルアンモニウム基）、水酸基の少なくとも1つで置換されているものとする。

【0089】

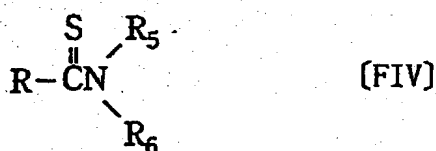
また、このアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基及びヘテロ環基は置換されていてもよい。置換基としては以下のものが挙げられる。代表的な置換基としては例えば、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルアミノ基、ウレイド基、ウレタン基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、スルホニル基、スルフィニル基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基、アシルオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基等が挙げられる。これらの基はさらに置換されていてもよい。置換基が2つ以上あるときは同じであっても異なってもよい。

【0090】

一般式〔FII〕のところに好ましい化合物は、下記の一般式〔FIV〕で表される。

【0091】

【化 1 0】



【0 0 9 2】

一般式 [FIV] 中、R は炭素数 1 ～ 1 0 のアルキル基、炭素数 0 ～ 1 0 の -N (R₂₀) R₂₁、炭素数 0 ～ 1 0 の -N (R₂₂) N (R₂₃) R₂₄ を表す。R₅、R₆、R₂₀、R₂₁、R₂₂、R₂₃ 及び R₂₄ は水素原子、アルキル基を表す。ただし、R、R₅、R₆、R₂₀、R₂₁、R₂₂、R₂₃ 及び R₂₄ の少なくとも一つはカルボン酸またはその塩、スルホン酸またはその塩、ホスホン酸もしくはその塩、アミノ基またはアンモニウム基、水酸基から選ばれる基で置換されたアルキル基を表す。一般式 [FIV] 中、より好ましくは R は炭素数 0 ～ 6 の -N (R₂₀) R₂₁、炭素数 0 ～ 6 の -N (R₂₂) N (R₂₃) R₂₄ を表す。R₅、R₆、R₂₀、R₂₁、R₂₂、R₂₃ 及び R₂₄ は水素原子、アルキル基を表す。ただし、R₅、R₆、R₂₀、R₂₁、R₂₂、R₂₃ 及び R₂₄ の少なくとも一つはカルボン酸またはその塩、スルホン酸またはその塩から選ばれる基で置換されたアルキル基を表す。

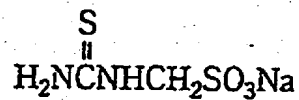
【0 0 9 3】

以下に本発明の一般式 [FII] の化合物の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

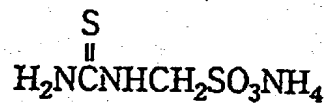
【0 0 9 4】

【化 1 1】

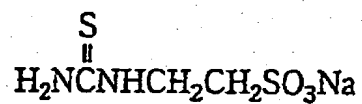
FII-1



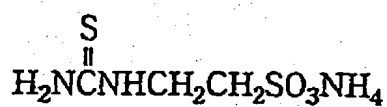
FII-2



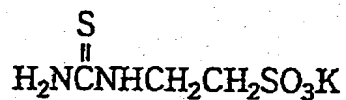
FII-3



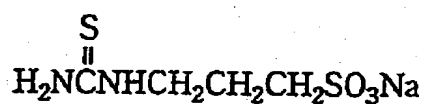
FII-4



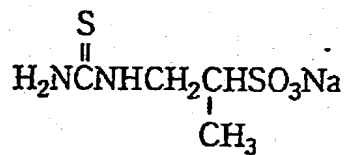
FII-5



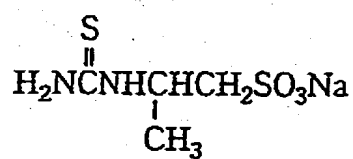
FII-6



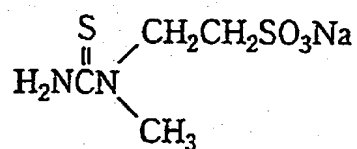
FII-7



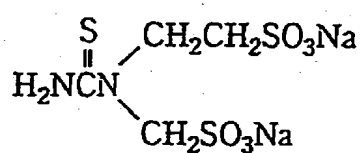
FII-8



FII-9



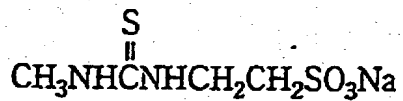
FII-10



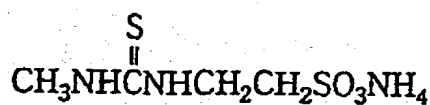
【0 0 9 5】

【化 1 2】

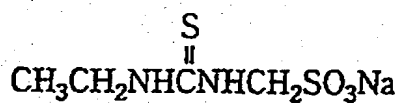
FII-11



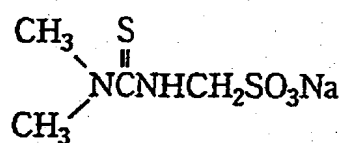
FII-12



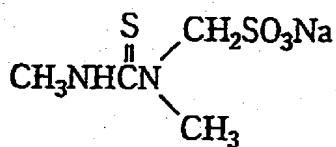
FII-13



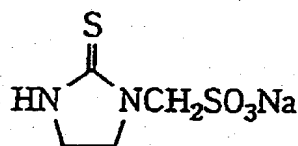
FII-14



FII-15



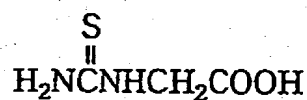
FII-16



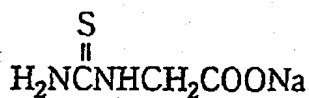
FII-17



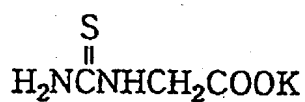
FII-18



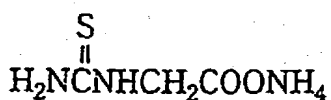
FII-19



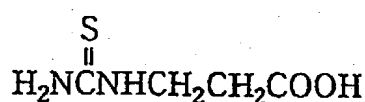
FII-20



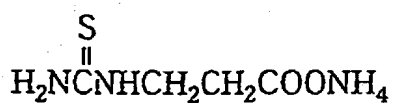
FII-21



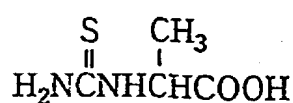
FII-22



FII-23



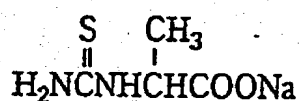
FII-24



【0 0 9 6】

【化 1 3】

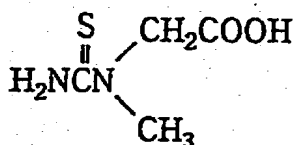
FII-25



FII-26



FII-27



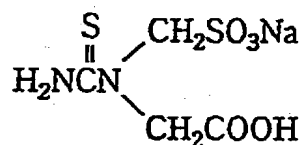
FII-28



FII-29



FII-30



FII-31



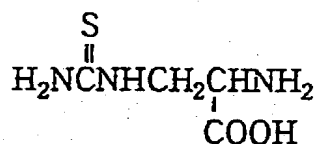
FII-32



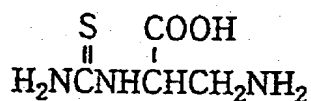
FII-33



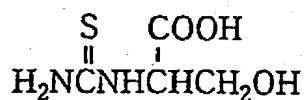
FII-34



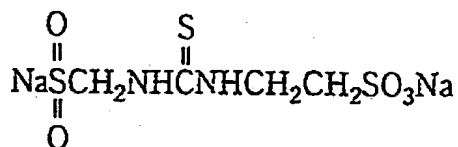
FII-35



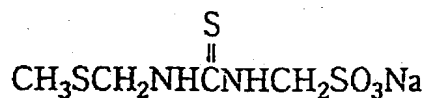
FII-36



FII-37



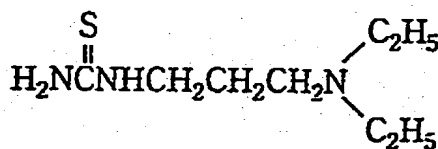
FII-38



【 0 0 9 7 】

—

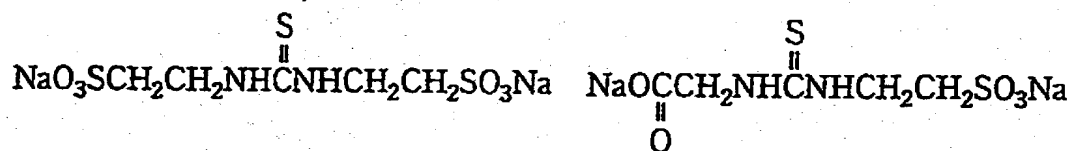
FII-40



FII-42



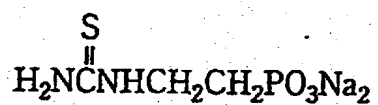
FII-44


$$\text{NaOC}(\text{CH}_2)_2\text{NHC}(\text{S})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$$

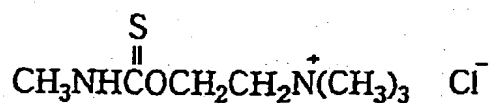
出証特 2000-3088841

【化 1 5】

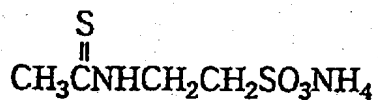
FII-49



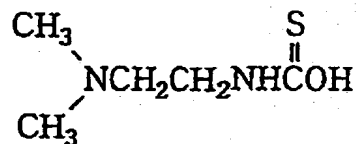
FII-50



FII-51



FII-52



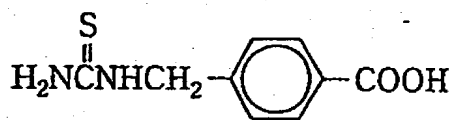
FII-53



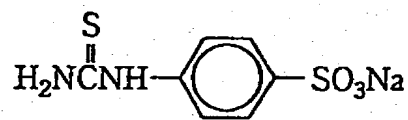
FII-54



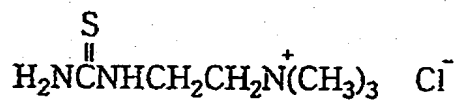
FII-55



FII-56



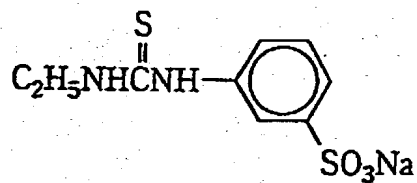
FII-57



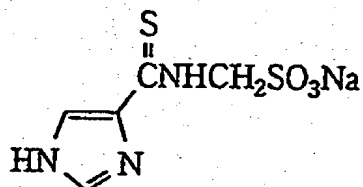
【 0 0 9 9 】

【化 1 6】

FII-58



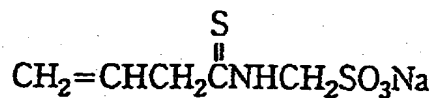
FII-59



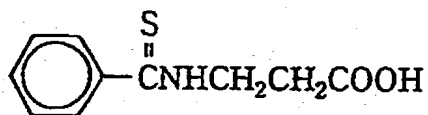
FII-60



FII-61



FII-62



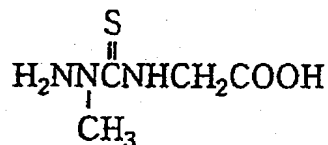
FII-63



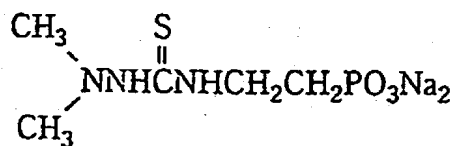
FII-64



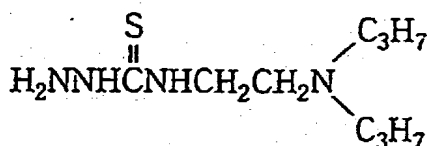
FII-65



FII-66



FII-67



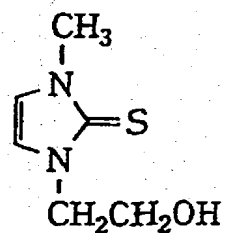
【 0 1 0 0 】

【化 1 7】

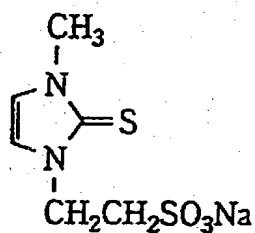
FII-68



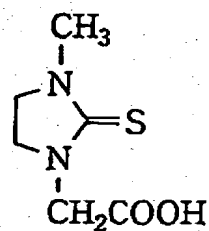
FII-69



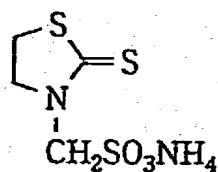
FII-70



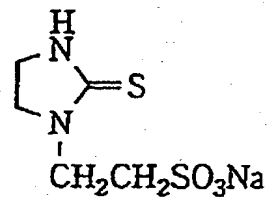
FII-71



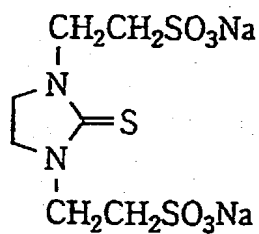
FII-72



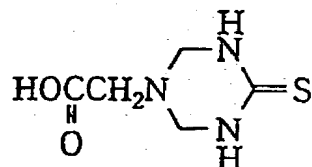
FII-73



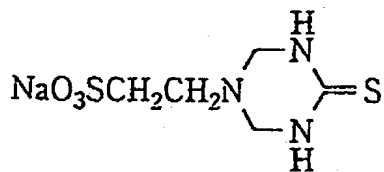
FII-74



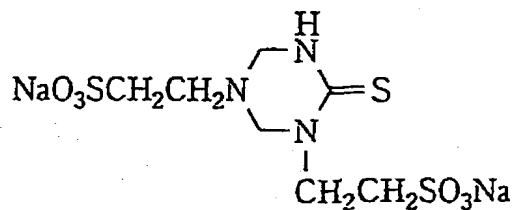
FII-75



FII-76



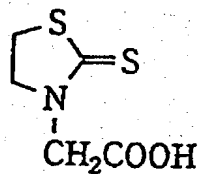
FII-77



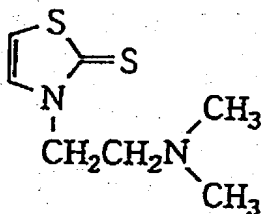
【0 1 0 1】

【化 18】

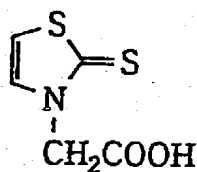
FII-78



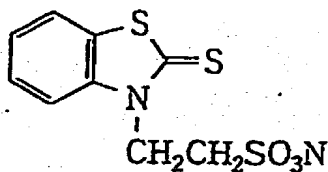
FII-79



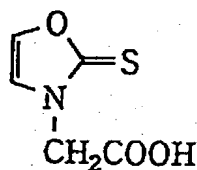
FII-80



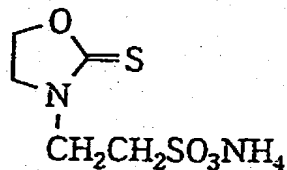
FII-81



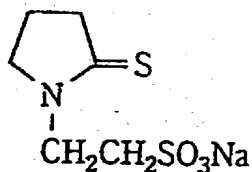
FII-82



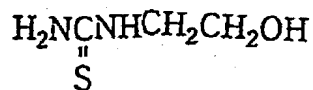
FII-83



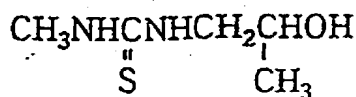
FII-84



FII-85



FII-86



【0102】

本発明の一般式〔FII〕で表される化合物は公知の方法、例えばジャーナル・オブ・オーガニック・ケミストリー (J.Org.Chem.) vol. 24, 470-473 (1959)、ジャーナル・オブ・ヘテロサイクリック・ケミストリー (J.

Heterocycl. Chem.) vol. 4, 605-609 (1967)、日本薬学会誌 vol. 82, 36-45 (1962)、特公昭 39-26203 号、特開昭 63-229449 号、OLS-2, 043, 944 号を参考にして合成できる。

【0103】

一般式〔FIII〕の R_4 で示されるヒドロキシアルキル基のアルキル部分は、炭素原子数が 1~9 の低級アルキルであり、好ましい R_4 はヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基及びヒドロキシブチル基である。

【0104】

上記一般式〔FI〕、〔FII〕及び〔FIII〕の化合物は、透明化液に、定着促進剤として単独に使用される場合には、0.03~3 モル/リットル好ましくは 0.05~2 モル/リットル用いられる場合が好ましい。更に本発明においては、チオ硫酸塩と併用して使用される場合が最も好ましく、チオ硫酸塩の添加量に対してモル比で 0.05~0.3、好ましくは 0.07~0.25 程度使用される。具体的な添加量は、勿論、チオ硫酸塩の使用量で異なるが 0.001 モル~0.5 モル/リットル程度、更に好ましくは 0.05 モル~0.3 モル/リットル程度である。本発明の一般式〔FI〕、〔FII〕及び〔FIII〕の化合物は 2 種以上用いても良いが、複数種用いる場合には、その合計の添加量が、上記のチオ硫酸硫酸根との比の範囲内であることが最も好ましい。

【0105】

本発明において透明化処理のとくに好ましい態様は、定着処理シートあるいは漂白定着処理シートを用いる態様である。以下この態様について説明するが、定着処理シートは漂白剤を含有しないこと以外は、定着処理シートと実質的に同じであるので、漂白定着処理シートについて説明する。また、シートがロールフィルム状となった処理ウェブは、形状の差異以外には機能的な相違がないので、以下の説明は定着処理ウェブ及び漂白定着処理ウェブも含めて行う。

【0106】

本発明において漂白定着処理シートの処理部材の処理層は水溶性ポリマーをバインダーとすることが好ましい。その例としてはリサーチ・ディスクロージャー

17643の27頁、同18716の651頁、同307105の873～874頁および特開昭64-13, 546号の71～75ページに記載されているものが挙げられる。その中ではゼラチン及びゼラチンと他の水溶性バインダー（例えばポリビニルアルコール、変成ポリビニルアルコール、セルロース誘導体、アクリルアミド重合体等）との組み合わせが好ましい。

漂白定着処理シートは硬膜剤で硬膜化されていることが好ましい。硬膜剤の例としては米国特許第4, 678, 739号第41欄、同4, 791, 042号、特開昭59-116, 655号、同62-245, 261号、同61-18, 942号、特開平4-218, 044号等に記載の硬膜剤が挙げられる。より具体的には、アルデヒド系硬膜剤（ホルムアルデヒドなど）、アジリジン系硬膜剤、エポキシ系硬膜剤、ビニルスルホン系硬膜剤（N, N'-エチレンビス（ビニルスルホニルアセタミド）エタンなど）、N-メチロール系硬膜剤（ジメチロール尿素など）、ほう酸、メタほう酸あるいは高分子硬膜剤（特開昭62-234, 157号などに記載の化合物）が挙げられる。

これらの硬膜剤は、親水性バインダー1gあたり0.001～1g、好ましくは0.005～0.5gが用いられる。

【0107】

漂白定着処理シートには、保護層、下塗り層、バック層、その他の種々の補助層があってもよい。

また、漂白定着処理シートは連続ウェブ上に処理層が設けられていることが好ましい。ここでいう連続ウェブとは、漂白定着処理シートの長さが、漂白定着処理時に対応する本発明の処理部材で処理する感光材料の長辺より長さが十分に長く、漂白定着処理に使用するときその一部を裁断することなく使用し、複数の感光材料を連続で処理できる長さを有する形態をいう。一般には、その漂白定着処理シートの長さが、巾の5倍以上10000倍以下のことをいう。漂白定着処理シートの巾は任意であるが、対応する感光材料の巾以上であることが好ましい。

【0108】

上記漂白定着処理シートに用いられる支持体の厚みは任意であるが、薄い方が

好ましく、特に好ましくは $4\mu\text{m}$ 以上 $120\mu\text{m}$ 以下である。支持体厚みを $40\mu\text{m}$ 以下とすることがとりわけ好ましく、この場合、単位体積あたりの漂白定着処理シートの量が多くなるので、上記の漂白定着処理シートのロールをコンパクトにできる。支持体としては、透明かつ処理温度に耐えることのできるものが用いられる。一般的には、日本写真学会編「写真工学の基礎—銀塩写真編—」、(株)コロナ社刊(昭和54年)(223)~(240)頁記載の紙、合成高分子(フィルム)等の写真用支持体が挙げられる。具体的には、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリアミド、セルロース類(例えばトリアセチルセルロース)等が挙げられる。

共重合の場合、ナフタレンジカルボン酸ユニットとエチレングリコールユニット以外に、テレフタル酸、ビスフェノールA、シクロヘキサンジメタノール等のユニットを共重合させたものも好ましい。

ポリマーブレンドの好ましい相手は、相溶性の観点からポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリアリレート(PAr)、ポリカーボネート(PC)、ポリシクロヘキサンジメタノールテレフタレート(PCT)等のポリエステルを挙げることができる。

【0109】

漂白定着処理後、感光材料を本発明の漂白定着処理部材から剥離し、直接あるいは乾燥を行って、画像情報読み取りが行われる。

現像処理後の感光材料と漂白定着処理シートを重ね合わせる方法の例としては特開昭62-253, 159号、特開昭61-147, 244号記載の方法がある。

【0110】

4. 画像読み取り、デジタル画像情報への変換を含む画像処理

本発明に適用される画像読み取りは、フィルムの3感光層の画像情報が読み取れる態様であれば、いずれの形態であってもよいが、その中でも、下記の形態が好ましい。

①透過光読み取り

感光材料の各感光層に記憶された画像情報を透過光で読み取り、透過光による画像情報に基づいて各感光層に記憶された画像情報を得るものである。

②反射読み取り

感光材料の表裏面側感光層に記憶された画像情報を反射光で読み取り、反射光による画像情報に基づいて全感光層に記憶される画像情報を得るものである。

③透過／反射読み取り

上記透過読み取り及び反射読み取りを組み合わせたものである。この場合、さらに、1) 2回の反射読み取りで感光材料の表裏面側に記憶された画像情報を得、1回の透過読み取りで感光材料の中間層に記憶された画像情報を得る方法、2) 1回の反射読み取りで表裏何れか一方側に記憶された画像情報を得、2回の透過読み取りで感光材料の他の感光層に記憶された画像情報を得る方法がある。

このうち、1) は、黑白現像及びカラー現像に適用可能である。特に、カラー現像の場合は、感光材料の中間層に波長を設定して中間層に記憶された画像情報を読み取る。また、2) は特にカラー現像に適用可能であり、2回の透過読み取りのそれぞれが、反射読み取りで得られた感光層以外の感光層に記憶された画像情報を読み取るように波長を設定して読み取る。この場合、反射読み取りにおいて、感光材料の支持体側にある感光層が担持する画像情報（例えば赤）を読み取った場合は、1回目の透過読み取りでは、表側に位置する感光層に担持された画像情報（青）を読み取るように光源の波長を設定し、2回目の透過読み取りでは中間に位置する感光層に担持された画像情報（緑）を読み取るように光源の波長を設定する。又は、反射読み取りにおいて、感光材料の表側にある感光層が担持する画像情報（例えば青）を読み取った場合は、1回目の透過読み取りでは支持体側に位置する感光層に担持された画像情報（赤）を読み取るように光源の波長を設定し、2回目の透過読み取りでは中間に位置する感光層に担持された画像情報（緑）を読み取るように光源の波長を設定する。

上記の反射読み取り及び透過読み取りは、以下の方法で行うことができる。すなわち、受光素子を一次元に並べたラインCCDを使用して現像済みフィルム上の画像を副走査しながら画像の濃度を読み取ってラインCCDにより電気信号に変換するラインCCD一走査方式、及びエリアCCDを使用して二次元のまま画像

の濃度を読み取ってエリアCCDからの電氣的走査によって時系列的に並べ替えた電氣信号に変換するエリアCCD方式を採用することができる。

【0111】

以下、先の図1に示した画像情報読み取り部114を透過読み取りかつエリアCCDで構成した場合を例に説明する。図3は画像情報読み取り部114の概略構成を示している。図3に示すように、画像情報読み取り部114は、フィルムFに光を照射してフィルムを透過した光を検出することにより、カラー画像を光電的に読み取り可能に構成されており、フィルムFの裏側に配置された光源31、光源31から発せられてフィルムFを透過した光を反射する反射ミラー32、光量を調整可能な光量調整ユニット34、透過光を光電的に検知するCCDエリアセンサ35、透過光をエリアセンサ上に結像させるレンズ36を有する。なお、光源31をフィルムFの表側に配置し、表側から透過した光を検出するようにしても良い。

【0112】

画像情報読み取り部114で得られたデジタル画像情報は、画像処理部120に供給される。画像処理部120は、CCDエリアセンサ35により光電的に検出され、生成された画像信号を増幅する増幅器37、画像信号をデジタル化するA/D変換器38、A/D変換器38によりデジタル化された信号に対して、画素毎に感度のバラツキや暗電流の補正処理を施すCCD補正手段39、画像データを濃度データに変換するログ変換器40、インターフェース41を有しており、CPU46により制御される。

【0113】

画像情報読み取り部114におけるエリアCCDは、光を検出する複数の画素がフィルムFの長手方向及び幅方向に沿って平面的に並べられており、全画素が受光した光に応じて電荷を蓄積する機能を有しており、コマ画像（2次元）を電氣的に読み取ることができる。なお、今までエリアCCDでの説明を中心に行ってきたが、エリアCCDの部分をエリアCCDの代わりにラインCCDを用いることができる。ラインCCDは、光を検出する複数の画素がフィルムFの幅方向に沿って直線的に並べられており、線画素が受光した光に応じて電荷を蓄積する

機能を有しており、ライン画像（１次元）を電氣的に読み取る。

【0114】

画像情報読み取り部 114 において適用可能な光源としては赤外光又はレーザー光が好ましい。赤外光の波長は、800nmから1200nm、好ましくは850nmから1100nmである。

【0115】

画像情報読み取り部 114 で読み取られた画像情報は、画像生成部に入力される。画像生成部の詳細な説明は省略するが、得られた画像情報に基づいて、公知の線形変換により所定係数で重み付けしたのち、互いに加算することにより感光材料に記憶された画像情報（R、G、B）を個々に生成するものである。画像生成部で得られた各色のデジタル画像データは、デジタル画像処理部 70 へ出力される。

【0116】

図 4 はデジタル画像処理部 70 の概略構成を示している。デジタル画像処理部 70 は、デジタルカメラ 71 等の撮影により得られた画像データが入力可能であり、透過原稿、反射原稿等をスキャナ 72 で読み取ることで得られた画像データ、コンピュータ等で生成された後、記録媒体に記憶されることによりフロッピーディスクドライブ 73、MOドライブ又はCDドライブ 74 を介して入力される画像データ及びモデム 75 を介して通信によって入力される画像データ（画像ファイルデータ）等の読み込みも可能となっている。

【0117】

デジタル画像処理部 70 は、入力されたデジタル画像データをメモリ 76 に記憶し、色階調処理部 77、ハイパー処理部 78、ハイパーシャープネス処理部 79 等で各種の補正等の画像処理を行って、記録用画像データとして図示しないプリンターへ出力する。この画像操作によって現像されたオリジナル画像や、読み取った画像の画質が劣る場合でも、階調や彩度の画像修正が施される。また、デジタル画像処理部 70 は、デジタル画像処理を行った画像データを画像ファイルデータとして記憶媒体（例えば、FD、MO、CD）に記憶して外部へ出力したり、通信回線を介して外部へ出力することも可能となっている。

【 0 1 1 8 】

さらに、入力装置としてキーボード 7 0 K 及びモニタ 7 0 M を備えており、モニタ 7 0 M の表示を見ながら、キーボード 7 0 K のキー操作によって画像の取り込み、種々の画像処理が可能となっている。

【 0 1 1 9 】

5. 本発明に用いる感光材料及びそれに関連する補足説明

(1) 感光材料

本発明に用いる感光材料は、発明の目的と背景に関連して前記したように写真市場で凡用されている撮影用カラー写真感光材料であり、この感光材料は支持体上に少なくとも 1 層の感光性層が設けられている。典型的な例としては、支持体上に、実質的に感色性は同じであるが感光度の異なる複数のハロゲン化銀乳剤層から成る感光性層を少なくとも 1 つ有するハロゲン化銀写真感光材料である。該感光性層は青色光、緑色光、および赤色光の何れかに感色性を有する単位感光性層であり、多層ハロゲン化銀カラー写真感光材料においては、一般に単位感光性層の配列が、支持体側から順に赤感色性層、緑感色性層、青感色性の順に設置される。しかし、目的に応じて上記設置順が逆であっても、また同一感色性層中に異なる感光性層が挟まれたような設置順をもとり得る。上記のハロゲン化銀感光性層を構成する複数のハロゲン化銀乳剤層は、DE 1,121,470 あるいは GB 923,045 に記載されているように高感度乳剤層、低感度乳剤層の 2 層を、支持体に向かって順次感光度が低くなる様に配列するのが好ましい。また、特開昭 57-112751、同 62-200350、同 62-206541、62-206543 に記載されているように支持体より離れた側に低感度乳剤層、支持体に近い側に高感度乳剤層を設置してもよい。

【 0 1 2 0 】

具体例として支持体から最も遠い側から、低感度青感光性層 (BL) / 高感度青感光性層 (BH) / 高感度緑感光性層 (GH) / 低感度緑感光性層 (GL) / 高感度赤感光性層 (RH) / 低感度赤感光性層 (RL) の順、または BH / BL / GL / GH / RH / RL の順、または BH / BL / GH / GL / RL / RH の順等に設置することができる。

また特公昭 55-34932 公報に記載されているように、支持体から最も遠い側から青感光性層 / GH / RH / GL / RL の順に配列することもできる。また特開昭 56-257

38、同62-63936に記載されているように、支持体から最も遠い側から青感光性層／GL／RL／GH／RHの順に配列することもできる。

【0 1 2 1】

また特公昭49-15495に記載されているように上層を最も感光度の高いハロゲン化銀乳剤層、中層をそれよりも低い感光度のハロゲン化銀乳剤層、下層を中層よりも更に感光度の低いハロゲン化銀乳剤層を配置し、支持体に向かって感光度が順次低められた感光度の異なる3層から構成される配列が挙げられる。このような感光度の異なる3層から構成される場合でも、特開昭59-202464 に記載されているように、同一感色性層中において支持体より離れた側から中感度乳剤層／高感度乳剤層／低感度乳剤層の順に配置されてもよい。

その他、高感度乳剤層／低感度乳剤層／中感度乳剤層、あるいは低感度乳剤層／中感度乳剤層／高感度乳剤層の順に配置されていてもよい。また、4層以上の場合にも、上記の如く配列を変えてよい。

【0 1 2 2】

色再現性を改良するために、US 4,663,271、同 4,705,744、同 4,707,436、特開昭62-160448、同63- 89850 の明細書に記載の、BL, GL, RLなどの主感光層と分光感度分布が異なる重層効果のドナー層 (CL) を主感光層に隣接もしくは近接して配置することが好ましい。

【0 1 2 3】

本発明に用いられる好ましいハロゲン化銀は約30モル%以下のヨウ化銀を含む、ヨウ臭化銀、ヨウ塩化銀、もしくはヨウ塩臭化銀である。特に好ましいのは約2モル%から約10モル%までのヨウ化銀を含むヨウ臭化銀もしくはヨウ塩臭化銀である。

【0 1 2 4】

写真乳剤中のハロゲン化銀粒子は、立方体、八面体、十四面体のような規則的な結晶を有するもの、球状、板状のような変則的な結晶形を有するもの、双晶面などの結晶欠陥を有するもの、あるいはそれらの複合形でもよい。

ハロゲン化銀の粒径は、約 $0.2\mu\text{m}$ 以下の微粒子でも投影面積直径が約 $10\mu\text{m}$ に至るまでの大サイズ粒子でもよく、多分散乳剤でも単分散乳剤でもよい。

【0125】

本発明に使用できるハロゲン化銀写真乳剤は、例えばリサーチ・ディスクロージャー（以下、RDと略す）No.17643（1978年12月）、22～23頁、“I. 乳剤製造 (Emulsion preparation and types)”、および同No.18716（1979年11月）、648頁、同No.307105（1989年11月）、863～865頁、およびグラフキデ著「写真の物理と化学」、ポールモンテル社刊（P. Glafkides, *Chimie et Physique Photographiques*, Paul Montel, 1967）、ダフィン著「写真乳剤化学」、フォーカルプレス社刊（G.F. Duffin, *Photographic Emulsion Chemistry*, Focal Press, 1966）、ゼリクマンら著「写真乳剤の製造と塗布」、フォーカルプレス社刊（V. L. Zelikman, et al., *Making and Coating Photographic Emulsion*, Focal Press, 1964）などに記載された方法を用いて調製することができる。

US 3,574,628、同 3,655,394およびGB 1,413,748に記載された単分散乳剤も好ましい。

【0126】

また、アスペクト比が約3以上であるような平板状粒子も本発明に使用できる。平板状粒子は、ガトフ著、フォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング（Gutoff, *Photographic Science and Engineering*）、第14巻 248～257頁（1970年）；US 4,434,226、同 4,414,310、同 4,433,048、同 4,439,520およびGB 2,112,157に記載の方法により簡単に調製することができる。

結晶構造は一様なものでも、内部と外部とが異質なハロゲン組成からなるものでもよく、層状構造をなしていてもよい。エピタキシャル接合によって組成の異なるハロゲン化銀が接合されていてもよく、例えばロダン銀、酸化鉛などのハロゲン化銀以外の化合物と接合されていてもよい。また種々の結晶形の粒子の混合物を用いてもよい。

【0127】

上記の乳剤は潜像を主として表面に形成する表面潜像型でも、粒子内部に形成する内部潜像型でも表面と内部のいずれにも潜像を有する型のいずれでもよいが、ネガ型の乳剤であることが必要である。内部潜像型のうち、特開昭 63-264740に記載のコア／シェル型内部潜像型乳剤であってもよく、この調製方法は特開昭

59-133542に記載されている。この乳剤のシェルの厚みは現像処理等によって異なるが、3～40nmが好ましく、5～20nmが特に好ましい。

【0128】

ハロゲン化銀乳剤は、通常、物理熟成、化学熟成および分光増感を行ったものを使用する。このような工程で使用される添加剤はR D No.17643、同No.18716および同No.307105 に記載されており、その該当箇所を後掲の表にまとめた。

本発明に用いるカラー写真感光材料には、感光性ハロゲン化銀乳剤の粒子サイズ、粒子サイズ分布、ハロゲン組成、粒子の形状、感度の少なくとも1つの特性の異なる2種類以上の乳剤を、同一層中に混合して使用することができる。

US 4,082,553に記載の粒子表面をかぶらせたハロゲン化銀粒子、US 4,626,498、特開昭 59-214852に記載の粒子内部をかぶらせたハロゲン化銀粒子、コロイド銀を感光性ハロゲン化銀乳剤層および／または実質的に非感光性の親水性コロイド層に適用することが好ましい。粒子内部または表面をかぶらせたハロゲン化銀粒子とは、感光材料の未露光部および露光部を問わず、一様に（非像様に）現像が可能となるハロゲン化銀粒子のことをいい、その調製法は、US 4,626,498、特開昭 59-214852に記載されている。粒子内部がかぶらされたコア／シェル型ハロゲン化銀粒子の内部核を形成するハロゲン化銀は、ハロゲン組成が異なってもよい。粒子内部または表面をかぶらせたハロゲン化銀としては、塩化銀、塩臭化銀、沃臭化銀、塩沃臭化銀のいずれをも用いることができる。これらのかぶらされたハロゲン化銀粒子の平均粒子サイズとしては0.01～0.75 μm 、特に0.05～0.6 μm が好ましい。また、粒子形状は規則的な粒子でもよく、多分散乳剤でもよいが、単分散性（ハロゲン化銀粒子の重量または粒子数の少なくとも95%が平均粒子径の±40%以内の粒子径を有するもの）であることが好ましい。

【0129】

カラー感光材料には、非感光性微粒子ハロゲン化銀を使用することが好ましい。非感光性微粒子ハロゲン化銀とは、色素画像を得るための像様露光時においては感光せずに、その現像処理において実質的に現像されないハロゲン化銀微粒子であり、あらかじめカブラされていないほうが好ましい。微粒子ハロゲン化銀は、臭化銀の含有率が0～100モル%であり、必要に応じて塩化銀および／または

沃化銀を含有してもよい。好ましくは沃化銀を 0.5~10モル%含有するものである。微粒子ハロゲン化銀は、平均粒径（投影面積の円相当直径の平均値）が0.01~0.5 μm が好ましく、0.02~0.2 μm がより好ましい。

微粒子ハロゲン化銀は、通常の感光性ハロゲン化銀と同様の方法で調製できる。ハロゲン化銀粒子の表面は、光学的に増感される必要はなく、また分光増感も不要である。ただし、これを塗布液に添加するのに先立ち、あらかじめトリアゾール系、アザインデン系、ベンゾチアゾリウム系、もしくはメルカプト系化合物または亜鉛化合物などの公知の安定剤を添加しておくことが好ましい。この微粒子ハロゲン化銀粒子含有層に、コロイド銀を含有させることができる。

【0130】

本発明に用いるカラー感光材料の塗布銀量は、6.0g/ m^2 以下が好ましく、4.5g/ m^2 以下が最も好ましい。

カラー感光材料に使用できる写真用添加剤もRDに記載されており、下記の表に関連する記載箇所を示した。

【0131】

添加剤の種類	RD17643	RD18716	RD307105
1. 化学増感剤	23頁	648 頁右欄	866頁
2. 感度上昇剤		648 頁右欄	
3. 分光増感剤、 強色増感剤	23~24頁	648 頁右欄 ~649 頁右欄	866 ~868 頁
4. 増白剤	24頁	647 頁右欄	868頁
5. 光吸収剤、 フィルター 染料、紫外 線吸収剤	25 ~26頁	649 頁右欄 ~650 頁左欄	873頁
6. バインダー	26頁	651 頁左欄	873 ~874 頁
7. 可塑剤、 潤滑剤	27頁	650 頁右欄	876頁
8. 塗布助剤、	26 ~27頁	650 頁右欄	875 ~876 頁

表面活性剤

9. スタチツク 2 7 頁 650 頁右欄 876 ~877 頁

防止剤

10. マット剤 878 ~879 頁。

【0 1 3 2】

カラー感光材料には種々の色素形成カプラーを使用することができるが、以下のカプラーが特に好ましい。

イエローカプラー： EP 502,424A の式(I),(II)で表わされるカプラー； EP 513,496A の式(1),(2) で表わされるカプラー（特に18頁のY-28）； EP 568,037Aのクレーム 1 の式(I) で表わされるカプラー； US 5,066,576のカラム 1 の45~55行の一般式(I) で表わされるカプラー； 特開平4-274425の段落0008の一般式(I) で表わされるカプラー； EP 498,381A1の40頁のクレーム 1 に記載のカプラー（特に18頁のD-35）； EP 447,969A1 の 4 頁の式(Y) で表わされるカプラー（特にY-1(17頁),Y-54(41 頁))； US 4,476,219のカラム 7 の36~58行の式(II)~(IV)で表わされるカプラー（特にII-17,19(カラム17),II-24(カラム19))。

【0 1 3 3】

マゼンタカプラー： 特開平3-39737(L-57(11 頁右下),L-68(12 頁右下),L-77(13 頁右下)； EP 456,257 の A-4 -63(134頁), A-4 -73,-75(139頁)； EP 486,965 のM-4,-6(26 頁),M-7(27頁)； EP 571,959AのM-45(19 頁)；特開平5-204106の(M-1)(6 頁)；特開平4-362631の段落0237のM-22。

シアンカプラー： 特開平4-204843のCX-1,3,4,5,11,12,14,15(14 ~16頁)； 特開平4-43345 のC-7,10(35 頁),34,35(37頁),(I-1),(I-17)(42 ~43頁)； 特開平6-67385 の請求項 1 の一般式(Ia)または(Ib)で表わされるカプラー。

【0 1 3 4】

ポリマーカプラー： 特開平2-44345 のP-1,P-5(11頁)。

発色色素が適度な拡散性を有するカプラーとしては、US 4,366,237、GB 2,125,570、EP 96,873B、DE 3,234,533に記載のものが好ましい。

発色色素の不要吸収を補正するためのカプラーは、EP 456,257A1の5 頁に記載の式(CI),(CII),(CIII),(CIV) で表わされるイエローカラーシアンカプラー（

特に84頁のYC-86)、該EPに記載のイエローカロードマゼンタカプラーExM-7(202頁)、EX-1(249頁)、EX-7(251頁)、US 4,833,069に記載のマゼンタカロードシアンカプラーCC-9(カラム8)、CC-13(カラム10)、US 4,837,136の(2)(カラム8)、W092/11575のクレーム1の式(A)で表わされる無色のマスキングカプラー(特に36~45頁の例示化合物)が好ましい。

【0135】

写真性有用基を放出するカプラーとしては、以下のものが挙げられる。現像抑制剤放出化合物：EP 378,236A1の11頁に記載の式(I),(II),(III),(IV)で表わされる化合物(特にT-101(30頁),T-104(31頁),T-113(36頁),T-131(45頁),T-144(51頁),T-158(58頁)),EP 436,938A2の7頁に記載の式(I)で表わされる化合物(特にD-49(51頁)),EP 568,037Aの式(1)で表わされる化合物(特に(23)(11頁))、EP 440,195A2の5~6頁に記載の式(I),(II),(III)で表わされる化合物(特に29頁のI-(1))；漂白促進剤放出化合物：EP 310,125A2の5頁の式(I),(I')で表わされる化合物(特に61頁の(60),(61))及び特開平6-59411の請求項1の式(I)で表わされる化合物(特に(7)(7頁))；リガンド放出化合物：US 4,555,478のクレーム1に記載のLIG-Xで表わされる化合物(特にカラム12の21~41行目の化合物)；ロイコ色素放出化合物：US 4,749,641のカラム3~8の化合物1~6；蛍光色素放出化合物：US 4,774,181のクレーム1のCOUP-DYEで表わされる化合物(特にカラム7~10の化合物1~11)；現像促進剤又はカブラセ剤放出化合物：US 4,656,123のカラム3の式(1)、(2)、(3)で表わされる化合物(特にカラム25の(I-22))及びEP 450,637A2の75頁36~38行目のExZK-2；離脱して初めて色素となる基を放出する化合物：US 4,857,447のクレーム1の式(I)で表わされる化合物(特にカラム25~36のY-1~Y-19)。

【0136】

カプラー以外の添加剤としては、以下のものが好ましい。

油溶性有機化合物の分散媒：特開昭62-215272のP-3,5,16,19,25,30,42,49,54,55,66,81,85,86,93(140~144頁)；油溶性有機化合物の含浸用ラテックス：US 4,199,363に記載のラテックス；現像主薬酸化体スカベンジャー：US 4,978,606のカラム2の54~62行の式(I)で表わされる化合物(特にI-(1),(2),(6),(12))

(カラム 4 ~ 5)、US 4,923,787 のカラム 2 の 5 ~ 10 行の式 (特に化合物 1 (カラム 3) ; ステイン防止剤: EP 298321A の 4 頁 30 ~ 33 行の式 (I) ~ (III), 特に I-47, 72, III-1, 27 (24 ~ 48 頁); 褪色防止剤: EP 298321A の A-6, 7, 20, 21, 23, 24, 25, 26, 30, 37, 40, 42, 48, 63, 90, 92, 94, 164 (69 ~ 118 頁), US 5,122,444 のカラム 25 ~ 38 の II-1 ~ III-23, 特に III-10, EP 471347A の 8 ~ 12 頁の I-1 ~ III-4, 特に II-2, US 5,139,931 のカラム 32 ~ 40 の A-1 ~ 48, 特に A-39, 42; 発色増強剤または混色防止剤の使用量を低減させる素材: EP 411324A の 5 ~ 24 頁の I-1 ~ II-15, 特に I-46; ホルマリンスカベンジャー: EP 477932A の 24 ~ 29 頁の SCV-1 ~ 28, 特に SCV-8; 硬膜剤: 特開平 1-214845 の 17 頁の H-1, 4, 6, 8, 14, US 4,618,573 のカラム 13 ~ 23 の式 (VII) ~ (XII) で表わされる化合物 (H-1 ~ 54), 特開平 2-214852 の 8 頁右下の式 (6) で表わされる化合物 (H-1 ~ 76), 特に H-14, US 3,325,287 のクレーム 1 に記載の化合物; 現像抑制剤プレカーサー: 特開昭 62-168139 の P-24, 37, 39 (6 ~ 7 頁); US 5,019,492 のクレーム 1 に記載の化合物, 特にカラム 7 の 28, 29; 防腐剤、防黴剤: US 4,923,790 のカラム 3 ~ 15 の I-1 ~ III-43, 特に II-1, 9, 10, 18, III-25; 安定剤、かぶり防止剤: US 4,923,793 のカラム 6 ~ 16 の I-1 ~ (14), 特に I-1, 60, (2), (13), US 4,952,483 のカラム 25 ~ 32 の化合物 1 ~ 65, 特に 36; 化学増感剤: トリフェニルホスフィン セレニド, 特開平 5-40324 の化合物 50; 染料: 特開平 3-156450 の 15 ~ 18 頁の a-1 ~ b-20, 特に a-1, 12, 18, 27, 35, 36, b-5, 27 ~ 29 頁の V-1 ~ 23, 特に V-1, EP 445627A の 33 ~ 55 頁の F-I-1 ~ F-II-43, 特に F-I-11, F-II-8, EP 457153A の 17 ~ 28 頁の III-1 ~ 36, 特に III-1, 3, WO 88/04794 の 8 ~ 26 の Dye-1 ~ 124 の微結晶分散体, EP 319999A の 6 ~ 11 頁の化合物 1 ~ 22, 特に化合物 1, EP 519306A の式 (1) ないし (3) で表わされる化合物 D-1 ~ 87 (3 ~ 28 頁), US 4,268,622 の式 (I) で表わされる化合物 1 ~ 22 (カラム 3 ~ 10), US 4,923,788 の式 (I) で表わされる化合物 (1) ~ (31) (カラム 2 ~ 9); UV 吸収剤: 特開昭 46-3335 の式 (1) で表わされる化合物 (18b) ~ (18r), 101 ~ 427 (6 ~ 9 頁), EP 520938A の式 (I) で表わされる化合物 (3) ~ (66) (10 ~ 44 頁) 及び式 (III) で表わされる化合物 HBT-1 ~ 10 (14 頁), EP 521823A の式 (1) で表わされる化合物 (1) ~ (31) (カラム 2 ~ 9)。

【 0 1 3 7 】

本発明は、一般用もしくは映画用のカラーネガフィルム、スライド用もしくはテレビ用のカラー反転フィルム、カラーポジフィルムのような種々のカラー感光材料に適用することができるが、特に一般用カラーネガフィルムへの適用が発明の目的に適っている。また、特公平2-32615、実公平3-39784 に記載されているレンズ付きフィルムユニットへの適用も同様に好適である。

【 0 1 3 8 】

本発明に使用できる適当な支持体は、例えば、前述の R D . No. 17643 の 28 頁、同 No. 18716 の 647 頁右欄から 648 頁左欄、および同 No. 307105 の 879 頁に記載されている。

【 0 1 3 9 】

本発明の感光材料は、乳剤層を有する側の全親水性コロイド層の膜厚の総和が $28\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $23\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $18\mu\text{m}$ 以下が更に好ましく、 $16\mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。また膜膨潤速度 $T_{1/2}$ は 30 秒以下が好ましく、20 秒以下がより好ましい。 $T_{1/2}$ は、発色現像液で 30°C 、3 分 15 秒処理した時に到達する最大膨潤膜厚の 90% を飽和膜厚としたとき、膜厚がその $1/2$ に到達するまでの時間と定義する。膜厚は、 25°C 相対湿度 55% 調湿下（2 日）で測定した膜厚を意味し、 $T_{1/2}$ は、エー・グリーン (A. Green) らのフォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング (Photogr. Sci. Eng.), 19 巻、2, 124 ~ 129 頁に記載の型のスエロメーター（膨潤計）を使用することにより測定できる。 $T_{1/2}$ は、バインダーとしてのゼラチンに硬膜剤を加えること、あるいは塗布後の経時条件を変えることによって調整することができる。また、膨潤率は 150 ~ 400 % が好ましい。膨潤率とは、さきに述べた条件下での最大膨潤膜厚から、式：（最大膨潤膜厚 - 膜厚）／膜厚 により計算できる。

【 0 1 4 0 】

本発明に用いるカラー感光材料は、乳剤層を有する側の反対側に、乾燥膜厚の総和が $2\mu\text{m}$ ~ $20\mu\text{m}$ の親水性コロイド層（バック層と称す）を設けることが好ましい。このバック層には、前述の光吸収剤、フィルター染料、紫外線吸収剤、スタチック防止剤、硬膜剤、バインダー、可塑剤、潤滑剤、塗布助剤、表面活性剤を含有させることが好ましい。このバック層の膨潤率は 150 ~ 500 % が好まし

い。

【0 1 4 1】

カラー感光材料の現像処理については前記したが、そのほか上記の R D . No . 17 643 の 28 ~ 29 頁、同 No . 18716 の 651 左欄 ~ 右欄、および同 No . 307105 の 880 ~ 881 頁に記載された通常の方法によって現像処理することができる。

【0 1 4 2】

本発明においては、脱銀処理は不要であるが、現像済みのフィルムを保存したいときには、第二画像読み取りののち通常の脱銀及び水洗又は安定化処理を行うことによって現像済みのカラーネガフィルムを得ることができる。

脱銀処理は、漂白液と定着液、又は漂白定着液によって行われる。漂白能を有する処理液（漂白液又は漂白定着液）には、特開平 4-125558 の第 4 頁左下欄 16 行 ~ 第 7 頁左下欄 6 行に記載された化合物や処理条件を適用することができる。漂白剤は酸化還元電位が 150mV 以上のものが好ましいが、その具体例としては特開平 5-72694、同 5-173312 に記載のものが好ましく、特に 1, 3 - ジアミノプロパン四酢酸、特開平 5-173312 号第 7 頁の具体例 1 の化合物の第二鉄錯塩が好ましい。

【0 1 4 3】

また、漂白剤の生分解性を向上させるには、特開平 4-251845、同 4-268552、EP 588,289、同 591,934、特開平 6-208213 に記載の化合物第二鉄錯塩を漂白剤として使用することが好ましい。これらの漂白剤の濃度は、漂白能を有する液 1 L あたり 0.05 ~ 0.3 モルが好ましく、特に環境への排出量を低減する目的から、0.1 モル ~ 0.15 モルで設計することが好ましい。また、漂白能を有する液が漂白液の場合は、1 L あたり 0.2 モル ~ 1 モルの臭化物を含有させることが好ましく、特に 0.3 ~ 0.8 モルを含有させることが好ましい。

【0 1 4 4】

その他、漂白液には pH 緩衝剤を含有させることが好ましく、特にコハク酸、マレイン酸、マロン酸、グルタル酸、アジピン酸など、臭気の少ないジカルボン酸を含有させることが好ましい。また、特開昭 53-95630、R D No . 17129、US 3,893,858 に記載の公知の漂白促進剤を使用することも好ましい。

定着能を有する処理液については、特開平4-125558の第7頁左下欄10行～第8頁右下欄19行に記載の化合物や処理条件を適用することができる。

また p-トルエンスルフィン酸塩をはじめ、特開平1-224762に記載のスルフィン酸を使用することも、保恒性の向上の上で好ましい。漂白能を有する液や定着能を有する液には、脱銀性の向上の観点からカチオンとしてアンモニウムを用いることが好ましいが、環境汚染低減の目的からは、アンモニウムを減少或いはゼロにする方が好ましい。

【0145】

漂白定着液や定着液には、保恒性の向上の観点から金属錯体になっていない遊離のキレート剤を存在させることが好ましいが、これらのキレート剤としては、漂白液に関して記載した生分解性キレート剤を使用することが好ましい。

水洗および安定化工程に関しては、上記の特開平4-125558、第12頁右下欄6行～第13頁右下欄第16行に記載の内容を好ましく適用することができる。特に、安定液にはホルムアルデヒドに代わってEP 504,609、同 519,190に記載のアゾリルメチルアミン類や特開平4-362943に記載のN-メチロールアゾール類を使用することや、マゼンタカプラーを二当量化してホルムアルデヒドなどの画像安定化剤を含まない界面活性剤の液にすることが、作業環境の保全の観点から好ましい。

【0146】

また、感光材料に塗布された磁気記録層へのゴミの付着を軽減するには、特開平6-289559に記載の安定液が好ましく使用できる。

本発明に用いられる処理剤としては、発明協会公開技報、公技番号94-4992の第3頁右欄15行から第4頁左欄32行に記載のものが好ましい。また、これに用いる現像機としては、上記公開技報の第3頁右欄の第22行から28行に記載のフィルムプロセサーが好ましい。

本発明を実施するに好ましい処理剤、自動現像機、蒸発補正方式の具体例については、上記の公開技報の第5頁右欄11行から第7頁右欄最終行までに記載されている。

【0147】

本発明に使用される現像剤、透明化処理剤及び必要によって用いる脱銀用と安

定化用の処理剤の供給形態は、使用液状態の濃度または濃縮された形の液剤、あるいは顆粒、粉末、錠剤、ペースト状、乳液など、いかなる形態でもよい。このような処理剤の例として、特開昭63-17453には低酸素透過性の容器に収納した液剤、特開平4-19655、同4-230748には真空包装した粉末あるいは顆粒、同4-221951には水溶性ポリマーを含有させた顆粒、特開昭51-61837、特開平6-102628には錠剤、特表昭57-500485にはペースト状の処理剤が開示されており、いずれも好ましく使用できるが、使用時の簡便性の面から、予め使用状態の濃度で調製してある液体を使用することが好ましい。

【0148】

これらの処理剤を収納する容器には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニール、ポリエチレンテレフタレート、ナイロンなどが、単独あるいは複合材料として使用される。これらは要求される酸素透過性のレベルに合わせて選択される。発色現像液などの酸化されやすい液に対しては、低酸素透過性の素材が好ましく、具体的にはポリエチレンテレフタレートやポリエチレンとナイロンの複合材料が好ましい。これらの材料は $500 \sim 1500 \mu\text{m}$ の厚さで、容器に使用され、酸素透過性を $200 \text{ mL/m}^2 \cdot 24\text{hrs} \cdot \text{atm}$ 以下にすることが好ましい。

【0149】

本発明に用いるカラー感光材料には、磁気記録層を有していることが多い。

磁気記録層とは、磁性体粒子をバインダー中に分散した水性もしくは有機溶媒系塗布液を支持体上に塗設したものである。

磁性体粒子は、 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ などの強磁性酸化鉄、Co被着 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、Co被着マグネタイト、Co含有マグネタイト、強磁性二酸化クロム、強磁性金属、強磁性合金、六方晶系のBaフェライト、Srフェライト、Pbフェライト、Caフェライトなどを使用できる。Co被着 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ などのCo被着強磁性酸化鉄が好ましい。形状としては針状、米粒状、球状、立方体状、板状等いずれでもよい。

磁気記録層や他のバックリング層には、潤滑性向上、カール調節、帯電防止、接着防止、ヘッド研磨などの機能を合せ持たせてもよい。それには非球形無機粒子を加えるのが好ましく、好適な粒子の組成としては、酸化アルミニウム、酸化クロム、二酸化珪素、二酸化チタン、シリコンカーバイド等の酸化物、炭化珪素、

炭化チタン等の炭化物、ダイヤモンド等の微粉末が好ましい。これらの研磨剤は、その表面をシランカップリング剤又はチタンカップリング剤で処理されてもよい。これらの粒子は磁気記録層に添加してもよく、また磁気記録層上にオーバーコート（例えば保護層、潤滑剤層など）しても良い。この時使用するバインダーは前述のものが使用でき、好ましくは磁気記録層のバインダーと同じものがよい。磁気記録層を有する感材については、US 5,336,589、同 5,250,404、同 5,229,259、同 5,215,874、EP 466,130に記載されている。

【0150】

次に本発明のカラー感光材料に用いられる好ましい支持体であるポリエステル支持体について記すが、後述する感材、処理、カートリッジ及び実施例なども含めた詳細については、公開技報、公技番号94-6023(発明協会;1994.3.15.)に記載されている。本発明においては、第一画像上方読み取りの後に加熱乾燥を行うが、迅速かつ強力な乾燥が望ましいので、加熱温度に対して十分に安定なポリエステル支持体が好ましい。

ポリエステルはジオールと芳香族ジカルボン酸を必須成分として形成され、芳香族ジカルボン酸として2, 6-, 1, 5-, 1, 4-, 及び2, 7-ナフタレンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ジオールとしてジエチレングリコール、トリエチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール、ビスフェノールA、ビスフェノールが挙げられる。この重合ポリマーとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリシクロヘキサンジメタノールテレフタレート等のホモポリマーを挙げることができる。特に好ましいのは2, 6-ナフタレンジカルボン酸を50モル%～100モル%含むポリエステルである。中でも特に好ましいのはポリエチレン 2, 6-ナフタレートである。平均分子量の範囲は約 5,000ないし 200,000である。本発明のポリエステルのTgは50℃以上であり、さらに90℃以上が好ましい。

ポリエステル支持体は、巻き癖をつきにくくするために熱処理温度は40℃以上Tg未満、より好ましくはTg-20℃以上Tg未満で熱処理を行う。熱処理はこの温度範囲内の一定温度で実施してもよく、冷却しながら熱処理してもよい。この熱処理時間は、0.1時間以上1500時間以下、さらに好ましくは0.5時間以上200時間

以下である。支持体の熱処理は、ロール状で実施してもよく、またウェブ状で搬送しながら実施してもよい。表面に凹凸を付与し（例えば酸化錫や酸化アンチモン等の導電性無機微粒子を塗布する）、面状改良を図ってもよい。又端部にローレットを付与し端部のみ少し高くすることで巻芯部の切り口写りを防止するなどの工夫を行うことが望ましい。これらの熱処理は支持体製膜後、表面処理後、バック層塗布後（帯電防止剤、滑り剤等）、下塗り塗布後のどこの段階で実施してもよい。好ましいのは帯電防止剤塗布後である。

このポリエステルには紫外線吸収剤を練り込んでも良い。又ライトパイピング防止のため、三菱化成製のDiaresin、日本化薬製のKayaset 等ポリエステル用として市販されている染料または顔料を練り込むことにより目的を達成することが可能である。

【0151】

本発明では支持体と感材構成層を接着させるために、下塗り層を施したのち、あるいは直接に表面処理することが好ましい。薬品処理、機械的処理、コロナ放電処理、火焰処理、紫外線処理、高周波処理、グロー放電処理、活性プラズマ処理、レーザー処理、混酸処理、オゾン酸化処理、などの表面活性化処理が挙げられる。表面処理の中でも好ましいのは、紫外線照射処理、火焰処理、コロナ処理、グロー処理である。

次に下塗法について述べると、単層でもよく2層以上でもよい。下塗層用バインダーとしては、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ブタジエン、メタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸、無水マレイン酸などの中から選ばれた単量体を出発原料とする共重合体を始めとして、ポリエチレンイミン、エポキシ樹脂、グラフト化ゼラチン、ニトロセルロース、ゼラチンが挙げられる。支持体を膨潤させる化合物としてレゾルシンとp-クロルフェノールがある。下塗層にはゼラチン硬化剤としてはクロム塩（クロム明ばんなど）、アルデヒド類（ホルムアルデヒド、グルタルアルデヒドなど）、イソシアネート類、活性ハロゲン化合物（2, 4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-S-トリアジンなど）、エピクロルヒドリン樹脂、活性ビニルスルホン化合物などを挙げるができる。二酸化珪素、二酸化チタン、アルミナなどの無機物微粒子又はポリメチルメタクリレート共重合体微粒子

(0.01~10 μm) をマット剤として含有させてもよい。

また本発明においては、帯電防止剤が好ましく用いられる。それらの帯電防止剤としては、カルボン酸及びカルボン酸塩、スルホン酸塩を含む高分子、カチオン性高分子、イオン性界面活性剤化合物を挙げることができる。

【0152】

帯電防止剤として最も好ましいものは、酸化亜鉛、二酸化珪素、二酸化チタン、アルミナ、酸化インジウム、酸化マグネシウム、酸化バリウム、酸化マンガン、酸化バナジウムの中から選ばれた少くとも1種の体積抵抗率が $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、より好ましくは $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である粒子サイズ 0.001~1.0 μm 結晶性の金属酸化物あるいはこれらの複合酸化物(Sb,P,B,In,S,Si,C など)の微粒子、更にはゾル状の金属酸化物あるいはこれらの複合酸化物の微粒子である。感材への含有量としては、5~500 mg/m^2 が好ましく特に好ましくは 10~350 mg/m^2 である。導電性の結晶性酸化物又はその複合酸化物とバインダーの量の比は 1/300 ~ 100/1 が好ましく、より好ましくは 1/100 ~ 100/5 である。

【0153】

カラー感光材料には滑り性があることが好ましい。滑り剤含有層は感光層面、バック面ともに用いることが好ましい。好ましい滑り性としては動摩擦係数で 0.25 以下 0.01 以上である。この時の測定は直径 5mm のステンレス球に対し、60 $\text{cm}/\text{分}$ で搬送した時の値を表す (25℃、60%RH)。この評価において相手材として感光層面に置き換えてももほぼ同レベルの値となる。

使用可能な滑り剤としては、ポリオルガノシロキサン、高級脂肪酸アミド、高級脂肪酸金属塩、高級脂肪酸と高級アルコールのエステル等であり、ポリオルガノシロキサンとしては、ポリジメチルシロキサン、ポリジエチルシロキサン、ポリスチリルメチルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン等を用いることができる。添加層としては乳剤層の最外層やバック層が好ましい。特にポリジメチルシロキサンや長鎖アルキル基を有するエステルが好ましい。

【0154】

カラー感光材料にはマット剤が有ることが好ましい。マット剤としては乳剤面、バック面とどちらでもよいが、乳剤側の最外層に添加するのが特に好ましい。

マツト剤は処理液可溶性でも処理液不溶性でもよく、好ましくは両者を併用することである。例えばポリメチルメタクリレート、ポリ（メチルメタクリレート／メタクリル酸＝ 9/1又は5/5(モル比))、ポリスチレン粒子などが好ましい。粒径としては $0.8 \sim 10 \mu\text{m}$ が好ましく、その粒径分布も狭いほうが好ましく、平均粒径の $0.9 \sim 1.1$ 倍の間に全粒子数の90%以上が含有されることが好ましい。又マツト性を高めるために $0.8 \mu\text{m}$ 以下の微粒子を同時に添加することも好ましく例えばポリメチルメタクリレート ($0.2 \mu\text{m}$)、ポリ（メチルメタクリレート／メタクリル酸＝ 9/1 (モル比)、 $0.3 \mu\text{m}$)、ポリスチレン粒子 ($0.25 \mu\text{m}$)、コロイダルシリカ ($0.03 \mu\text{m}$) が挙げられる。

【0 1 5 5】

次に本発明で用いられるカラー感光材料のフィルムパトローネについて記す。本発明で使用されるパトローネの主材料は、金属でも合成プラスチックでもよい。

好ましいプラスチック材料はポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフェニルエーテルなどである。更に本発明のパトローネは、各種の帯電防止剤を含有してもよくカーボンブラック、金属酸化物粒子、ノニオン、アニオン、カチオン及びベタイン系界面活性剤又はポリマー等を好ましく用いることが出来る。これらの帯電防止されたパトローネは特開平1-312537、同1-312538に記載されている。特に 25°C 、25%RHでの抵抗が $10^{12} \Omega$ 以下が好ましい。通常プラスチックパトローネは、遮光性を付与するためにカーボンブラックや顔料などを練り込んだプラスチックを使って製作される。パトローネのサイズは現在 135サイズのままでもよいし、カメラの小型化には、現在の 135サイズの25mmのカートリッジの径を22mm以下とすることも有効である。パトローネのケースの容積は、 30cm^3 以下好ましくは 25cm^3 以下とすることが好ましい。パトローネおよびパトローネケースに使用されるプラスチックの重量は5g～15gが好ましい。

更にパトローネは、スプールを回転してフィルムを送り出すパトローネでもよい。またフィルム先端がパトローネ本体内に収納され、スプール軸をフィルム送り出し方向に回転させることによってフィルム先端をパトローネのポート部から外部に送り出す構造でもよい。これらはUS 4,834,306、同 5,226,613に開示され

ている。本発明に用いられる写真フィルムは現像前のいわゆる生フィルムでもよいし、現像処理された写真フィルムでもよい。又、生フィルムと現像済みの写真フィルムが同じ新パトローネに収納されていてもよいし、異なるパトローネでもよい。

【0156】

本発明に用いるカラー写真感光材料は、アドバンスト・フォト・システム（以下、APS システムという）用ネガフィルムとしても好適であり、APS システムフォーマットに加工し、専用カートリッジに収納したものを挙げることができる。これらのAPS システム用カートリッジフィルムは、APS システム用カメラに装填して用いられる。また、本発明のカラー写真感光材料は、富士フィルム製フジカラー写ルンですーパースリムのようなレンズ付きフィルムにも好適である。

【0157】

これらのプリントシステムとしては、例えば富士フィルムデジタルラボシステム フロンティアシリーズが好ましい。フロンティアシステムでは、スキャナー&イメージプロセサー SP-1000及びレーザープリンター&ペーパープロセサー LP-1000P もしくはレーザープリンター LP-1000が用いられる。

【0158】

APS システムは、デジタルイメージワークステーションにより楽しむこともできる。例えば、デジタルイメージワークステーションに現像済みAPS システムカートリッジフィルムを直接装填したり、ネガフィルム、ポジフィルム、プリントの画像情報を、35mmフィルムスキャナーFE-550やフラットヘッドスキャナーPE-550を用いて入力し、得られたデジタル画像データを容易に加工・編集することができる。そのデータは、光定着型感熱カラープリント方式によるデジタルカラープリンターNC-550ALやレーザー露光熱現像転写方式のピクトログラフィー3000によって、又はフィルムレコーダーを通して既存のラボ機器によりプリントとして出力することができる。また、Aladdin 1000は、デジタル情報を直接フロッピーディスクやZip ディスクに、もしくはCDライターを介してCD-Rに出力することもできる。

【0159】

一方、家庭では、現像済みAPシステムカートリッジフィルムを富士フィルム製フォトプレイヤーAP-1に装填するだけでTVで写真を楽しむことができるし、富士フィルム製フォトスキャナーAS-1に装填すれば、パソコンに画像情報を高速で連続的に取り込むこともできる。また、フィルム、プリント又は立体物をパソコンに入力するには、富士フィルム製フォトビジョンFV-10/FV-5が利用できる。更に、フロッピーディスク、Zip ディスク、CD-Rもしくはハードディスクに記録された画像情報は、富士フィルムのアプリケーションソフトフォトファクトリーを用いてパソコン上で様々に加工して楽しむことができる。パソコンから高画質なプリントを出力するには、光定着型感熱カラープリント方式の富士フィルム製デジタルカラープリンターNC-2/NC-2Dが好適である。

現像済みのAPシステムカートリッジフィルムを収納するには、フジカラーポケットアルバムAP-5ポップL、AP-1ポップL、AP-1 ポップKG又はカートリッジファイル16が好ましい。

【0160】

【実施例】

以下に、本発明を実施例によって更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【実施例1】

1. 試験したカラーネガフィルム

<乳剤の調製>

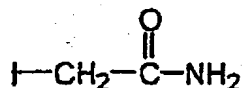
(Em-Aの調製) 分子量15000の低分子量ゼラチン 1.0g、KBr、1.0gを含む水溶液1200ミリリットル(以下、「mL」と表記する。)を35℃に保ち、激しく攪拌した。AgNO₃、1.9gを含む水溶液30mL、KBr 1.5gと分子量15000の低分子量ゼラチン0.7gを含む水溶液30mLをダブルジェット法で30秒間に渡り添加し核形成を行った。この時、KBrの過剰濃度を一定に保った。KBrを6g添加し、75℃に昇温し熟成した。熟成終了後、コハク化ゼラチン35gを添加した。pHを5.5に調整した。AgNO₃、30gを含む水溶液150mLとKBr水溶液をダブルジェット法で16分間に渡り添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して一

25 mV に保った。さらに、 AgNO_3 、110 g を含む水溶液と KBr 水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の 1.2 倍になるように流量加速して 15 分間に渡り添加した。この時、サイズが $0.03 \mu\text{m}$ の AgI 微粒子乳剤をヨウ化銀含有率が 3.8 % になるように同時に流量加速して添加し、かつ銀電位を -25 mV に保った。 AgNO_3 、35 g を含む水溶液 132 mL と KBr 水溶液をダブルジェット法で 7 分間に渡り添加した。添加終了時の電位を -20 mV になるように KBr 水溶液の添加を調整した。温度を 40°C にした後、化合物 1 を KI 換算で 5.6 g 添加し、さらに 0.8 M の亜硫酸ナトリウム水溶液を 64 cc 添加した。さらに NaOH 水溶液を添加して pH を 9.0 に上げ 4 分間保持し、沃化物イオンを急激に生成せしめた後、pH を 5.5 に戻した。温度を 55°C に戻した後、ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム、1 mg を添加し、さらにカルシウム濃度が 1 ppm の石灰処理ゼラチンを 13 g 添加した。添加終了後、 AgNO_3 、70 g を含む水溶液 250 mL 及び KBr 水溶液を電位を 60 mV に保ちながら 20 分間に渡り添加した。このとき、黄血塩を銀 1 モルに対して 1.0×10^{-5} モル添加した。水洗した後、カルシウム濃度 1 ppm の石灰処理ゼラチン 80 g を添加し、 40°C で pH 5.8、 pAg 8.7 に調整した。

【0161】

【化19】

化合物 1



【0162】

上記乳剤のカルシウム、マグネシウムおよびストロンチウムの含有量を ICP 発光分光分析法により測定したところ、それぞれ 15 ppm、2 ppm および 1 ppm であった。

【0163】

上記の乳剤を 56°C に昇温した。まず、サイズが $0.05 \mu\text{m}$ の純 AgBr 微粒子乳剤を Ag 換算で 1 g 添加しシエル付けした。次に増感色素 1、2、3 を、

固体微分散物の形態でそれぞれ銀 1 モル当たり、 5.85×10^{-4} モル、 3.06×10^{-4} モル、 9.00×10^{-6} モル添加した。表 1 に作製条件を示したように、無機塩をイオン交換水に溶解させた後、増感色素を添加し、 60°C の条件下でディゾルバー翼を用い 2000 r p m で 20 分間分散することにより、増感色素 1、2、3 の固体微分散物を作製した。増感色素を添加して増感色素の吸着が平衡状態での吸着量の 90% に達したとき、硝酸カルシウムをカルシウム濃度が 250 p p m となるように添加した。増感色素の吸着量は、遠心沈殿により固層と液層を分離し、最初に加えた増感色素量と上澄み液中の増感色素量との差を測定して、吸着された増感色素量を求めた。硝酸カルシウムの添加後、チオシアン酸カリウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウム、N, N-ジメチルセレノウレア及び化合物 4 を添加し最適に化学増感した。N, N-ジメチルセレノウレアは銀 1 モルに対して 3.40×10^{-6} モル添加した。化学増感終了時に化合物 2 および化合物 3 を添加して、Em-A を調製した。

【0164】

【表 1】

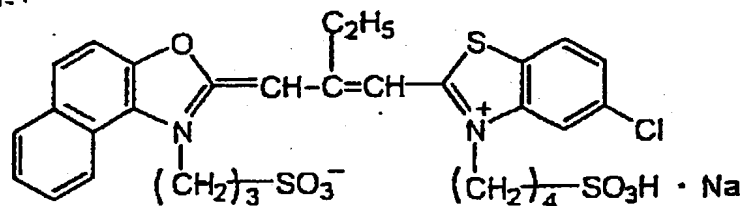
表 1

増感色素	増感色素量	$\text{NaNO}_3 / \text{Na}_2\text{SO}_4$	水	分散時間	分散温度
1	3 重量部	0.8 重量部 / 3.2 重量部	43 重量部	20 分	60°C
2 3	4 重量部 0.12 重量部	0.6 重量部/2.4 重量部	42.8 重量部	20 分	60°C

【0165】

【化 20】

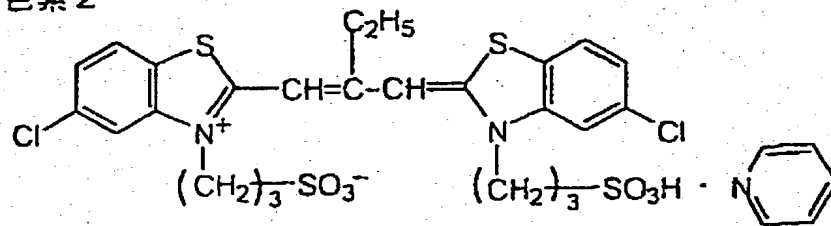
増感色素 1



【0166】

【化 2 1】

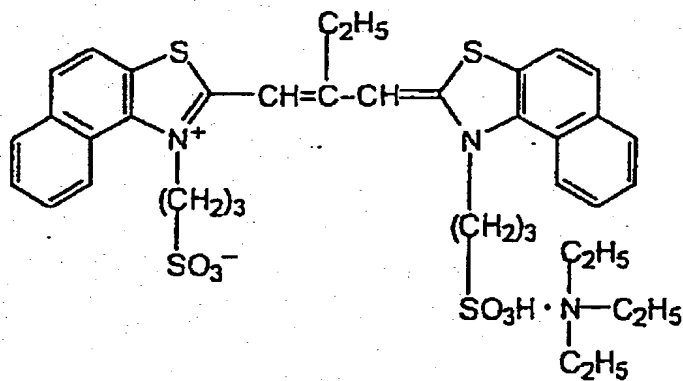
増感色素 2



【0 1 6 7】

【化 2 2】

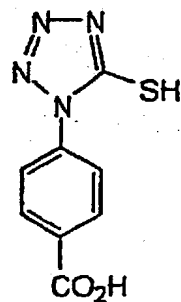
増感色素 3



【0 1 6 8】

【化 2 3】

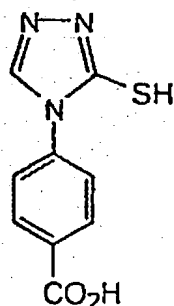
化合物 2



【0 1 6 9】

【化 2 4】

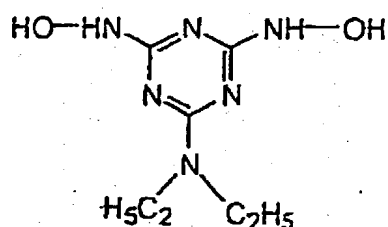
化合物 3



【0170】

【化 2 5】

化合物 4



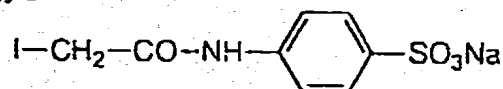
【0171】

(Em-Bの調製) Em-Aの調製において、核形成後に添加するKBr量を5gに変更し、コハク化ゼラチンを1gあたり35 μ molのメチオニンを含有する分子量100000のトリメリット化率98%のトリメリット化ゼラチンに置き換え、化合物1を化合物6に置き換え、化合物6の添加量をKI換算で8.0gに変更し、化学増感前に添加する増感色素の量を増感色素1、2、3に対し、それぞれ 6.50×10^{-4} モル、 3.40×10^{-4} モル、 1.00×10^{-5} モルに変更し、かつ化学増感時に添加するN,N-ジメチルセレノウレアの量を 4.00×10^{-6} モルに変更する以外はEm-Aと同様にしてEm-Bを調製した。

【0172】

【化 26】

化合物 6



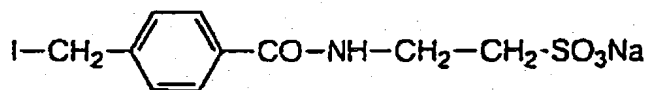
【0173】

(Em-Cの調製) Em-Aの調製において、核形成後に添加するKBr量を1.5gに変更し、コハク化ゼラチンを1gあたり35 μmol のメチオニンを含む分子量100000のフタル化率97%のフタル化ゼラチンに置き換え、化合物1を化合物7に置き換え、化合物7の添加量をKI換算で7.1gに変更し、化学増感前に添加する増感色素の量を増感色素1、2、3に対し、それぞれ 7.80×10^{-4} モル、 4.08×10^{-4} モル、 1.20×10^{-5} モルに変更し、かつ化学増感時に添加するN,N-ジメチルセレノウレアの量を 5.00×10^{-6} モルに変更する以外はEm-Aと同様にしてEm-Cを調製した。

【0174】

【化 27】

化合物 7



【0175】

(Em-Eの調製) 分子量15000の低分子量ゼラチン1.0g、KBr 1.0gを含む水溶液1200mLを35℃に保ち、激しく攪拌した。AgNO₃ 1.9gを含む水溶液30mL、KBr 1.5gと分子量15000の低分子量ゼラチン0.7gを含む水溶液30mLをダブルジェット法で30秒間にわたり添加し核形成を行った。この時、KBrの過剰濃度を一定に保った。KBrを6g添加し、75℃に昇温し熟成した。熟成終了後、コハク化ゼラチンを15g、および前述のトリメリット化ゼラチンを20g添加した。pHを5.5に調整した。AgNO₃ 30gを含む水溶液150mLとKBr水溶液をダブルジェット法で16分間にわたり添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して-25mVに保った。さらに、AgNO₃ 110gを含む水溶液とKBr水溶液

をダブルジェット法で最終流量が初期流量の1.2倍になるように流量加速して15分間にわたり添加した。この時、サイズが $0.03\mu\text{m}$ のAgI微粒子乳剤をヨウ化銀含有率が3.8%になるように同時に流量加速して添加し、かつ銀電位を -25mV に保った。AgNO₃ 35gを含む水溶液132mLとKBr水溶液をダブルジェット法で7分間にわたり添加した。添加終了時の電位を -20mV になるようにKBr水溶液の添加を調整した。KBrを添加し、電位を -60mV にした後、ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム1mgを添加し、さらにカルシウム濃度が1ppmの石灰処理ゼラチンを13g添加した。添加終了後、分子量15000の低分子量ゼラチン水溶液とAgNO₃水溶液とKI水溶液を特開平10-43570号に記載の磁気カップリング誘導型攪拌機を有する別のチャンバー内で添加直前前混合して調製した粒子サイズ（球相当径） $0.008\mu\text{m}$ のAgI微粒子乳剤をKI換算で8.0g連続的に添加しつつ、AgNO₃ 70gを含む水溶液250mL及びKBr水溶液を電位を -60mV に保ちながら20分間にわたり添加した。このとき、黄血塩を銀1モルに対して 1.0×10^{-5} モル添加した。水洗した後、カルシウム濃度1ppmの石灰処理ゼラチン80gを添加し、 40°C でpH5.8、pAg8.7に調整した。

【0176】

上記乳剤のカルシウム、マグネシウム及びストロンチウムの含有量をICP発光分光分析法により測定したところ、それぞれ15ppm、2ppm及び1ppmであった。

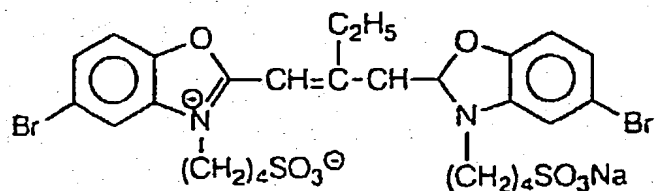
【0177】

化学増感は、増感色素1、2、3を増感色素4、5、6に変更し、かつ添加量をそれぞれ 7.73×10^{-4} モル、 1.65×10^{-4} モル、 6.20×10^{-5} モルとする以外はEm-Aと同様にして化学増感を行い、Em-Eを調製した。

【0178】

【化 28】

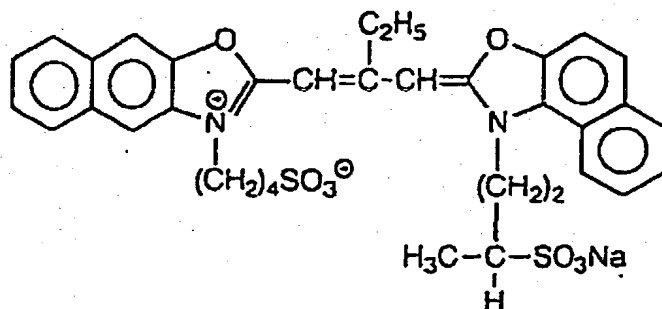
増感色素 4



【0179】

【化 29】

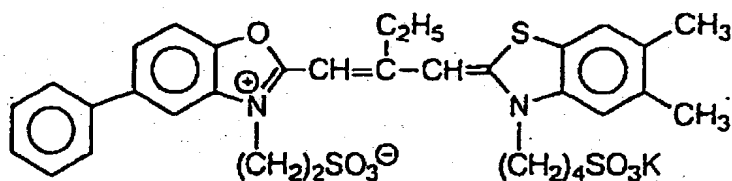
増感色素 5



【0180】

【化 30】

増感色素 6



【0181】

(Em-Fの調製) 分子量15000の低分子量ゼラチン1.0g、KBr 1.0gを含む水溶液1200mLを35℃に保ち、激しく攪拌した。AgNO₃ 1.9gを含む水溶液30mL、KBr 1.5gと分子量15000の低分子量ゼラチン0.7gを含む水溶液30mLをダブルジェット法で30秒間にわたり添加し核形成を行った。この時、KBrの過剰濃度を一定に保った。KBrを5g添加し、75℃に昇温し熟成した。熟成終了後、コハク化ゼラチン20gとフタル化ゼラチン15gを添加した。pHを5.5に調整した。AgNO₃ 30gを含む水溶液150mLとKBr水溶液をダブルジェット法で16分間にわたり添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して-25mVに保った。

さらに、 AgNO_3 110 g を含む水溶液と KBr 水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の 1.2 倍になるように流量加速して 15 分間にわたり添加した。この時、サイズが $0.03 \mu\text{m}$ の AgI 微粒子乳剤をヨウ化銀含有率が 3.8 % になるように同時に流量加速して添加し、かつ銀電位を -25 mV に保った。 AgNO_3 35 g を含む水溶液 132 mL と KBr 水溶液をダブルジェット法で 7 分間にわたり添加した。 KBr 水溶液を添加して電位を -60 mV に調整した後、サイズが $0.03 \mu\text{m}$ の AgI 微粒子乳剤を KI 換算で 9.2 g 添加した。ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム 1 mg を添加し、さらにカルシウム濃度が 1 ppm の石灰処理ゼラチンを 13 g 添加した。添加終了後、 AgNO_3 70 g を含む水溶液 250 mL 及び KBr 水溶液を電位を 60 mV に保ちながら 20 分間にわたり添加した。このとき、黄血塩を銀 1 モルに対して 1.0×10^{-5} モル添加した。水洗した後、カルシウム濃度 1 ppm の石灰処理ゼラチン 80 g を添加し、 40°C で pH 5.8、 pAg 8.7 に調整した。

【0182】

上記乳剤のカルシウム、マグネシウム及びストロンチウムの含有量を ICP 発光分光分析法により測定したところ、それぞれ 15 ppm、2 ppm 及び 1 ppm であった。

【0183】

化学増感は、増感色素 1、2、3 を増感色素 4、5、6 に置き換え、添加量をそれぞれ 8.50×10^{-4} モル、 1.82×10^{-4} モル、 6.82×10^{-5} モルとする以外は Em-B と同様にして化学増感を行い、 Em-F を調製した。

【0184】

(Em-G の調製) 分子量 15000 の低分子量ゼラチン 1.0 g、 KBr 1.0 g を含む水溶液 1200 mL を 35°C に保ち、激しく攪拌した。 AgNO_3 1.9 g を含む水溶液 30 mL、 KBr 1.5 g と分子量 15000 の低分子量ゼラチン 0.7 g を含む水溶液 30 mL をダブルジェット法で 30 秒間にわたり添加し核形成を行った。この時、 KBr の過剰濃度を一定に保った。 KBr を 1.5 g 添加し、 75°C に昇温し熟成した。熟成終了後、前述のトリメリット化ゼラチン 15 g と前述のフタル化ゼラチン 20 g を添加した。 pH を 5.5 に調

整した。AgNO₃ 30 gを含む水溶液150 mLとKBr水溶液をダブルジェット法で16分間にわたり添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して-25 mVに保った。さらに、AgNO₃ 110 gを含む水溶液とKBr水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の1.2倍になるように流量加速して15分間にわたり添加した。この時、サイズが0.03 μmのAgI微粒子乳剤をヨウ化銀含有率が3.8%になるように同時に流量加速して添加し、かつ銀電位を-25 mVに保った。AgNO₃ 35 gを含む水溶液132 mLとKBr水溶液をダブルジェット法で7分間にわたり添加した。電位を-60 mVになるようにKBr水溶液の添加を調整した。サイズが0.03 μmのAgI微粒子乳剤をKI換算で7.1 g添加した。ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム1 mgを添加し、さらにカルシウム濃度が1 ppmの石灰処理ゼラチンを13 g添加した。添加終了後、AgNO₃ 70 gを含む水溶液250 mL及びKBr水溶液を電位を60 mVに保ちながら20分間にわたり添加した。このとき、黄血塩を銀1モルに対して 1.0×10^{-5} モル添加した。水洗した後、カルシウム濃度1 ppmの石灰処理ゼラチン80 gを添加し、40℃でpH5.8、pAg8.7に調整した。

【0185】

上記乳剤のカルシウム、マグネシウム及びストロンチウムの含有量をICP発光分光分析法により測定したところ、それぞれ15 ppm、2 ppm及び1 ppmであった。

【0186】

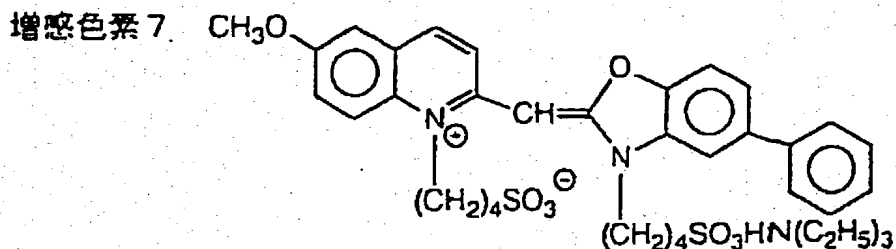
増感色素1、2、3を増感色素4、5、6に変更し、それぞれの添加量を 1.00×10^{-3} モル、 2.15×10^{-4} モル、 8.06×10^{-5} モルとする以外はEm-Cと同様にしてEm-Gを調製した。

【0187】

(Em-Jの調製) Em-Bの調製において、化学増感前に添加する増感色素を増感色素7、8に変更し、それぞれの添加量を 7.65×10^{-4} モル、 2.74×10^{-4} モルとする以外はEm-Bと同様にしてEm-Jを調製した。

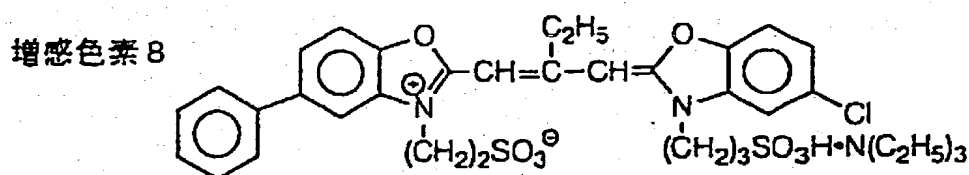
【0188】

【化 3 1】



【0189】

【化 3 2】



【0190】

(E m-L の調製) (臭化銀種晶乳剤の調製) 平均球相当径 0.6 μ m、アスペクト比 9.0、乳剤 1 kg 当たりに銀 1.16 モル、ゼラチン 66 g を含む臭化銀平板乳剤を用意した。

【0191】

(成長過程 1) 臭化カリウム 1.2 g と 98% のコハク化率のコハク化ゼラチンを含む水溶液 1250 g に変成シリコンオイルを 0.3 g 添加した。0.086 モルの銀を含む上記臭化銀平板乳剤を添加した後 78℃ に保ち攪拌した。硝酸銀 18.1 g を含む水溶液と、上記 0.037 μ m の沃化銀微粒子を添加する銀に対して 5.4 モルになるように添加した。更にこの時臭化カリウム水溶液をダブルジェットで pAg が 8.1 になるように調整しながら添加した。

【0192】

(成長過程 2) ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム 2 mg を添加した後、3,5-ジスルホカテコール 2 ナトリウム塩 0.45 g、二酸化チオ尿素 2.5 mg を添加した。

【0193】

更に硝酸銀 95.7 g を含む水溶液と、臭化カリウム水溶液をダブルジェット

で加速しながら6.6分かけて添加した。この時上記0.037 μm の沃化銀微粒子を添加する銀に対して7.0モルになるように添加した。この時pAgが8.1になるように、上記ダブルジェットの臭化カリウム量を調整した。添加終了後、ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム2mgを加えた。

【0194】

(成長過程3) 硝酸銀19.5gを含む水溶液と、臭化カリウム水溶液をダブルジェットで1.6分かけて添加した。この時pAgが7.9になるように臭化カリウム水溶液量を調整した。

【0195】

(難溶性ハロゲン化銀乳剤の添加4) 上記ホスト粒子を臭化カリウム水溶液にて9.3に調整した後、上記0.037 μm の沃化銀微粒子乳剤25gを20秒以内に急激に添加した。

【0196】

(最外殻層形成5) 更に硝酸銀34.9gを含む水溶液を2.2分間かけて添加した。

【0197】

この乳剤は平均アスペクト比9.8、平均球相当径1.4 μm の平板粒子で、平均沃化銀含有量は5.5モルであった。

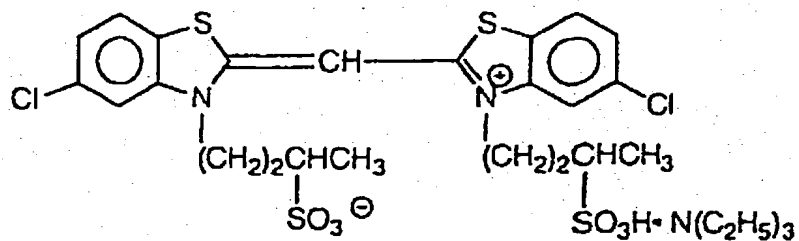
【0198】

〔化学増感〕 水洗した後、コハク化率98%のコハク化ゼラチン、硝酸カルシウムを添加し40℃でpH5.8、pAg8.7に調整した。60℃に昇温し、0.07 μm の臭化銀微粒子乳剤を 5×10^{-3} モル添加し、20分後に増感色素9、10、11を添加した。その後チオシアン酸カリウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウム、N,N-ジメチルセレノウレア、化合物4を添加し最適に化学増感した。化学増感終了20分前に化合物3を添加し、化学増感終了時に化合物5を添加した。ここで、最適に化学増感するとは、1/100で露光した時の感度が最高になるように増感色素ならびに各化合物をハロゲン化銀1molあたり 10^{-1} から 10^{-8} molの添加量範囲から選択したことを意味する。

【0199】

【化 3 3】

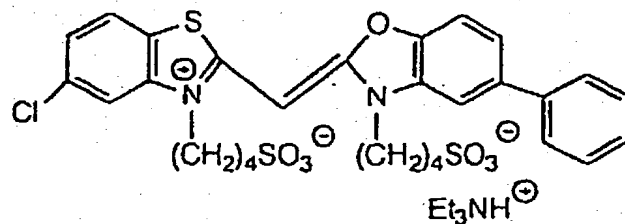
増感色素 9



【0200】

【化 3 4】

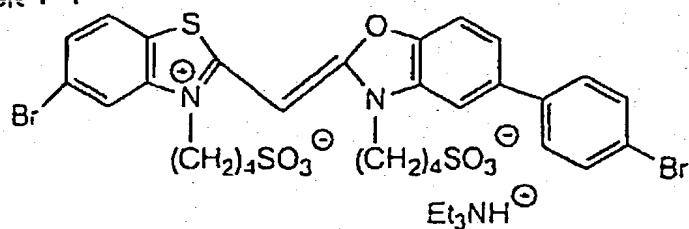
増感色素 10



【0201】

【化 3 5】

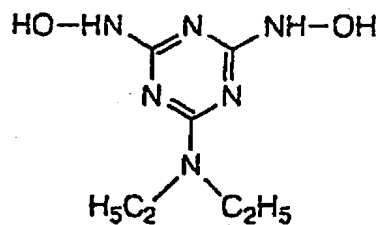
増感色素 11



【0202】

【化 3 6】

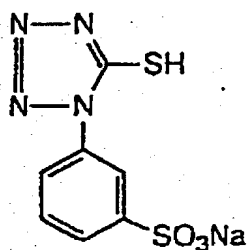
化合物 4



【0203】

【化 37】

化合物 5



【0204】

(Em-Oの調製) 攪拌機を備えた反応容器に、ゼラチン水溶液(蒸留水 1250 mL、脱イオンゼラチン 48 g、KBr 0.75 g)を入れ、溶液の温度を 70℃ に保持した。この溶液中に AgNO₃ 水溶液 276 mL (AgNO₃ 12.0 g を含む) と等モル濃度の KBr 水溶液をコントロールダブルジェット添加法により 7 分間かけて pAg 7.26 に保ちながら添加した。そして 68℃ に降温し、二酸化チオ尿素 (0.05wt%) を 7.6 mL を添加した。

【0205】

続いて AgNO₃ 水溶液 592.9 mL (AgNO₃ 108.0 g を含む) と等モル濃度の KBr と KI の混合水溶液 (2.0 モル% KI) をコントロールダブルジェット添加法により 18 分 30 秒間かけて pAg 7.30 に保ちながら添加した。また、添加終了 5 分前にチオスルホン酸 (0.1wt%) を 18.0 mL 添加した。

【0206】

得られた粒子は球相当径 0.19 μm、平均沃化銀含有率 1.8 モル% の立方体粒子であった。

【0207】

Em-O は通常のプロキュレーション法による脱塩・水洗を行って再分散させた後、40℃ で pH 6.2、pAg 7.6 に調整した。

【0208】

続いて、Em-O について以下の様な分光および化学増感を施した。

【0209】

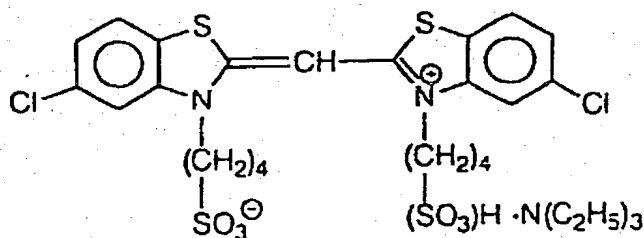
先ず、増感色素 10、増感色素 11、増感色素 12 を銀 1 モルあたり、それぞ

れ 3.37×10^{-4} モル／モル、KBr 8.82×10^{-4} モル／モル、チオ硫酸ナトリウム 8.83×10^{-5} モル／モル、水溶液チオシアン酸カリウム 5.95×10^{-4} モル／モルおよび塩化金酸カリウム 3.07×10^{-5} モル／モルを添加して 68°C で熟成を行った。なお、熟成時間は、 $1/100$ 秒露光の感度が最高となる様に調節した。

【0210】

【化38】

増感色素12



【0211】

(Em-D、H、I、K、M、N) 平板状粒子の調製には、特開平1-158426号の実施例に従い、低分子量ゼラチンを使用している。また、特開平3-237450号の実施例に従い、表2に記載の分光増感色素とチオシアン酸ナトリウムの存在下に金増感、硫黄増感とセレン増感が施されている。乳剤D、H、I、KにはIr、Feを最適含量含んでいる。乳剤M、Nは、特開平2-191938号の実施例に従い、二酸化チオ尿素とチオスルホン酸を用いて粒子調製時に還元増感が施されている。

【0212】

【表 2】

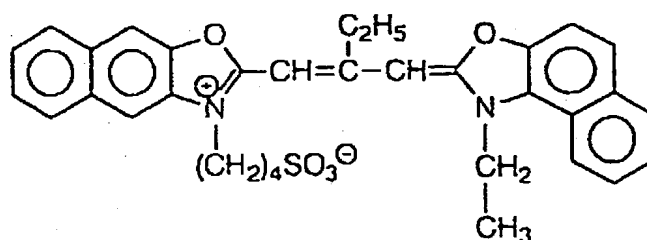
表 2

乳剂名	増感色素	添加量 (mg/mg 銀)
Em-D	増感色素 1	5.44×10^{-4}
	増感色素 2	2.35×10^{-4}
	増感色素 3	7.26×10^{-6}
Em-H	増感色素 8	6.52×10^{-4}
	増感色素 13	1.35×10^{-4}
	増感色素 6	2.48×10^{-5}
Em-I	増感色素 8	6.09×10^{-4}
	増感色素 13	1.26×10^{-4}
	増感色素 6	2.32×10^{-5}
Em-K	増感色素 7	6.27×10^{-4}
	増感色素 8	2.24×10^{-4}
Em-M	増感色素 9	2.43×10^{-4}
	増感色素 10	2.43×10^{-4}
	増感色素 11	2.43×10^{-4}
Em-N	増感色素 9	3.28×10^{-4}
	増感色素 10	3.28×10^{-4}
	増感色素 11	3.28×10^{-4}

【0 2 1 3】

【化 3 9】

増感色素 13



【0 2 1 4】

【表3】

表 3

乳剤名	平均3- σ (%)	球相当径 (μm)	7 λ 外比	円相当径 (μm)	粒子厚み (μm)	形状
A	4	0.92	14	2	0.14	平板
B	5	0.8	12	1.6	0.13	平板
C	4.7	0.51	7	0.85	0.12	平板
D	3.9	0.37	2.7	0.4	0.15	平板
E	5	0.92	14	2	0.14	平板
F	5.5	0.8	12	1.6	0.13	平板
G	4.7	0.51	7	0.85	0.12	平板
H	3.7	0.49	3.2	0.58	0.18	平板
I	2.8	0.29	1.2	0.27	0.23	平板
J	5	0.8	12	1.6	0.13	平板
K	3.7	0.47	3	0.53	0.18	平板
L	5.5	1.4	9.8	2.62	0.27	平板
M	8.8	0.64	5.2	0.85	0.16	平板
N	3.7	0.37	4.6	0.55	0.12	平板
O	1.8	0.19	-	-	-	立方体

【0215】

表3において、平板状粒子には、高圧電子顕微鏡を用いると、特開平3-237450号に記載されているような転位線が観察される。

【0216】

1) 支持体 本実施例で用いた支持体は、下記の方法により作成した。

【0217】

1) 第1層及び下塗り層 厚さ90 μm のポリエチレンナフタレート支持体について、その各々の両面に、処理雰囲気圧力0.2 Torr、雰囲気気体中の H_2O 分圧75%、放電周波数30kHz、出力2500W、処理強度0.5kV $\cdot\text{A}\cdot\text{分}/\text{m}^2$ でグロー放電処理を施した。この支持体上に、第1層として下記組成の塗布液を特公昭58-4589号公報のバー塗布法を用いて、5mL/m²の塗布量で塗布した。

【0218】

導電性微粒子分散液 ($\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$ 粒子濃度 50 重量部

10%の水分散液、1次粒子径0.005 μm の

2次凝集体でその平均粒径が0.05 μm)

ゼラチン 0.5 重量部

水 49 重量部

ポリグリセロールポリグリシジルエーテル 0.16 重量部

ポリ(重合度20)オキシエチレン 0.1 重量部

ソルビタンモノラウレート。

【0219】

さらに、第1層を塗設後、直径20 cmのステンレス巻芯に巻付けて、110℃(PEN支持体の T_g : 119℃)で48時間加熱処理し熱履歴させてアニール処理をした後、支持体をはさみ第1層側と反対側に乳剤用の下塗り層として下記組成の塗布液をバー塗布法を用いて、10 mL/ m^2 の塗布量で塗布した。

【0220】

ゼラチン 1.01 重量部

サリチル酸 0.30 重量部

レゾルシン 0.40 重量部

ポリ(重合度10)オキシエチレンノニルフェニルエーテル

0.11 重量部

水 3.53 重量部

メタノール 84.57 重量部

n-プロパノール 10.08 重量部。

【0221】

さらに、後述する第2、第3層を、第1層の上に順に塗設し、最後に、後述する組成のカラーネガ感光材料を反対側に重層塗布することで、ハロゲン化銀乳剤層付き透明磁気記録媒体を作製した。

【0222】

2) 第2層(透明磁気記録層) ①磁性体の分散 Co被着 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁性体(平均長軸長: 0.25 μm 、 S_{BET} : 39 m^2/g 、 H_c : 831 Oe、

$\sigma_s : 77.1 \text{ emu/g}$ 、 $\sigma_r : 37.4 \text{ emu/g}$) 1100重量部、水220重量部及びシランカップリング剤〔3-(ポリ(重合度10)オキシエチニル)オキシプロピル トリメトキシシラン〕165重量部を添加して、オープンニーダーで3時間良く混練した。この粗分散した粘性のある液を70℃で1昼夜乾燥し水を除去した後、110℃で1時間加熱処理し、表面処理をした磁気粒子を作製した。

【0223】

さらに以下の処方で、再びオープンニーダーにて4時間混練した。

【0224】

上記表面処理済み磁気粒子	855	g
ジアセチルセルロース	25.3	g
メチルエチルケトン	136.3	g
シクロヘキサノン	136.3	g

さらに、以下の処方で、サンドミル(1/4Gのサンドミル)にて2000rpm、4時間微細分散した。メディアは1mmΦのガラスビーズを用いた。

【0225】

上記混練液	45	g
ジアセチルセルロース	23.7	g
メチルエチルケトン	127.7	g
シクロヘキサノン	127.7	g

さらに、以下の処方で、磁性体含有中間液を作製した。

【0226】

②磁性体含有中間液の作製

上記磁性体微細分散液	674	g
ジアセチルセルロース溶液	24280	g

(固形分4.34%、溶媒:メチルエチルケトン/シクロヘキサノン=1/1)

シクロヘキサノン	46	g
----------	----	---

これらを混合した後、ディスパーにて攪拌し、「磁性体含有中間液」を作製した。

【0227】

以下の処方では本発明で用いる α -アルミナ研磨材分散液を作製した。

【0228】

(a) スミコランダムAA-1.5 (平均1次粒子径 $1.5\mu\text{m}$ 、比表面積 $13\text{m}^2/\text{g}$)。

【0229】

粒子分散液の作製

スミコランダムAA-1.5 152 g

シランカップリング剤KBM903 (信越シリコン社製) 0.48 g

ジアセチルセルロース溶液 227.52 g

(固形分4.5%、溶媒:メチルエチルケトン/シクロヘキサノン=1/1)。

【0230】

上記処方にて、セラミックコートしたサンドミル(1/4Gのサンドミル)を用いて800rpm、4時間微細分散した。メディアは1mm Φ のジルコニアビーズを用いた。

【0231】

(b) コロイダルシリカ粒子分散液(微小粒子) 日産化学(株)製の「MEK-ST」を使用した。

【0232】

これは、メチルエチルケトン分散媒とした、平均1次粒子径 $0.015\mu\text{m}$ のコロイダルシリカの分散液であり、固形分は30%である。

【0233】

③第2層塗布液の作製

上記磁性体含有中間液 19053 g

ジアセチルセルロース溶液 264 g

(固形分4.5%、溶媒:メチルエチルケトン/シクロヘキサノン=1/1)

コロイダルシリカ分散液「MEK-ST」[分散液b] 128 g

(固形分30%)

AA-1.5分散液[分散液a] 12 g

ミリオネートMR-400(日本ポリウレタン(株)製) 希釈液 203 g
(固形分20%、希釈溶剤:メチルエチルケトン/シクロヘキサノン=1/1)

メチルエチルケトン	170 g
シクロヘキサノン	170 g。

【0234】

上記を混合・攪拌した塗布液をワイヤーバーにて、塗布量 29.3 mL/m^2 になるように塗布した。乾燥は 110°C で行った。乾燥後の磁性層としての厚みは $1.0 \mu\text{m}$ だった。

【0235】

3) 第3層(高級脂肪酸エステル滑り剤含有層) ①滑り剤の分散原液の作製
下記のA液を 100°C 加温溶解し、I液に添加後、高圧ホモジナイザーで分散し、滑り剤の分散原液を作製した。

【0236】

A液

下記化合物	399 重量部
$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CH}(\text{OH})(\text{CH}_2)_{10}\text{COOC}_{50}\text{H}_{101}$	
下記化合物	171 重量部
$n\text{-C}_{50}\text{H}_{101}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{16}\text{H}$	
シクロヘキサノン	830 重量部。

【0237】

I液

シクロヘキサノン	8600 重量部。
----------	-----------

【0238】

②球状無機粒子分散液の作製 以下の処方にて、球状無機粒子分散液 [c1] を作製した。

【0239】

イソプロピルアルコール	93.54 重量部
シランカップリング剤KBM903(信越シリコン社製)	

化合物 1-1 : $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$

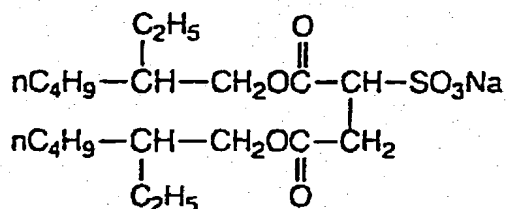
5. 53 重量部

化合物 2-1

2. 93 重量部

【0240】

【化40】



【0241】

シーホスタKEP50

88. 00 重量部

(非晶質球状シリカ、平均粒子径 0. 5 μm 、日本触媒 (株) 製)。

【0242】

上記処方にて 10 分間攪拌後、更に以下を追添する。

【0243】

ジアセトンアルコール

252. 93 重量部。

【0244】

上記液を氷冷・攪拌しながら、超音波ホモジナイザー「SONIFIER450 (BRANSON (株) 製)」を用いて 3 時間分散し、球状無機粒子分散液 c1 を完成させた。

【0245】

③球状有機高分子粒子分散液の作製 以下の処方にて、球状有機高分子粒子分散液 [c2] を作製した。

【0246】

XC99-A8808 (東芝シリコン (株) 製、球状架橋ポリシロキサン粒子、平均粒径 0. 9 μm)

60 重量部

メチルエチルケトン

120 重量部

シクロヘキサノン

120 重量部

(固形分 2 0 %、溶媒：メチルエチルケトン／シクロヘキサノン = 1 / 1)。

【 0 2 4 7 】

氷冷・攪拌しながら、超音波ホモジナイザー「SONIFIER 4 5 0 (BRANSON (株) 製)」を用いて 2 時間分散し球状有機高分子粒子分散液 c 2 を完成させた。

【 0 2 4 8 】

④第 3 層塗布液の作製 前述、滑り剤分散原液 5 4 2 g に下記を加え第 3 層塗布液とした。

【 0 2 4 9 】

ジアセトンアルコール	5 9 5 0	g
シクロヘキサノン	1 7 6	g
酢酸エチル	1 7 0 0	g
上記シーホスタ K E P 5 0 分散液 [c 1]	5 3 . 1	g
上記球状有機高分子粒子分散液 [c 2]	3 0 0	g
F C 4 3 1	2 . 6 5	g

(3 M (株) 製、固形分 5 0 %、溶剤：酢酸エチル)

BYK 3 1 0	5 . 3	g
-----------	-------	---

(B Y K ケミジャパン (株) 製、固形分含量 2 5 %) 。

【 0 2 5 0 】

上記第 3 層塗布液を第 2 層の上に $1 0 . 3 5 \text{ mL} / \text{m}^2$ の塗布量で塗布し、 $1 1 0 ^\circ \text{C}$ で乾燥後、更に $9 7 ^\circ \text{C}$ で 3 分間後乾燥した。

【 0 2 5 1 】

4) 感光層の塗設 次に、前記で得られたバック層の反対側に、下記の組成の各層を重層塗布し、カラーネガフィルムを作成した。

【 0 2 5 2 】

(感光層の組成) 各層に使用する素材の主なものは下記のように分類されている；
 E x C : シアンカプラー U V : 紫外線吸収剤 E x
 M : マゼンタカプラー H B S : 高沸点有機溶剤 E x Y : イエロー
 カプラー H : ゼラチン硬化剤 (具体的な化合物は以下の記載で

、記号の次に数値が付けられ、後ろに化学式が挙げられている)。

【0253】

各成分に対応する数字は、 g/m^2 単位で表した塗布量を示し、ハロゲン化銀については銀換算の塗布量を示す。

【0254】

第1層(第1ハレーション防止層)

黒色コロイド銀	銀	0.122
0.07 μm のヨウ臭化銀乳剤	銀	0.01
ゼラチン		0.919
Exc-1		0.002
Exc-3		0.002
Cpd-2		0.001
HBS-1		0.005
HBS-2		0.002。

【0255】

第2層(第2ハレーション防止層)

黒色コロイド銀	銀	0.055
ゼラチン		0.425
Exc-1		0.002
固体分散染料 Exc-9		0.120
HBS-1		0.074。

【0256】

第3層(低感度赤感乳剤層)

Em-D	銀	0.577
Em-C	銀	0.347
Exc-1		0.188
Exc-2		0.011
Exc-3		0.075
Exc-4		0.121

ExC-5	0. 010
ExC-6	0. 007
Cpd-2	0. 025
Cpd-4	0. 025
Cpd-7	0. 050
Cpd-8	0. 050
HBS-1	0. 114
HBS-5	0. 038
ゼラチン	1. 474。

【0257】

第4層（中感度赤感乳剤層）

Em-B	銀	0. 431
Em-C	銀	0. 432
ExC-1		0. 154
ExC-2		0. 068
ExC-3		0. 018
ExC-4		0. 103
ExC-5		0. 023
ExC-6		0. 010
Cpd-2		0. 036
Cpd-4		0. 028
Cpd-7		0. 010
Cpd-8		0. 010
HBS-1		0. 129
ゼラチン		1. 086。

【0258】

第5層（高感度赤感乳剤層）

Em-A	銀	1. 108
ExC-1		0. 180

ExC-3	0.035
ExC-6	0.029
Cpd-2	0.064
Cpd-4	0.077
Cpd-7	0.040
Cpd-8	0.040
HBS-1	0.329
HBS-2	0.120
ゼラチン	1.245。

【0259】

第6層（中間層）

Cpd-1	0.094
Cpd-9	0.369
固体分散染料ExF-4	0.030
HBS-1	0.049
ポリエチルアクリレートラテックス	0.088
ゼラチン	0.886。

【0260】

第7層（赤感層へ重層効果を与える層）

Em-J	銀	0.293
Em-K	銀	0.293
Cpd-4		0.030
ExM-2		0.120
ExM-3		0.016
ExY-1		0.016
ExY-6		0.036
Cpd-6		0.011
HBS-1		0.090
HBS-3		0.003

HBS-5	0.030
ゼラチン	0.610。

【0261】

第8層（低感度緑感乳剤層）

Em-H	銀	0.329
Em-G	銀	0.333
Em-I	銀	0.088
ExM-2		0.378
ExM-3		0.047
ExY-1		0.017
HBS-1		0.098
HBS-3		0.010
HBS-4		0.077
HBS-5		0.548
Cpd-5		0.010
Cpd-6		0.007
ゼラチン		1.470。

【0262】

第9層（中感度緑感乳剤層）

Em-F	銀	0.457
ExM-2		0.032
ExM-3		0.029
ExM-4		0.029
ExY-1		0.007
ExC-6		0.010
HBS-1		0.065
HBS-3		0.002
HBS-5		0.020
Cpd-5		0.004

C p d - 6	0. 0 1 1
C p d - 7	0. 0 1 0
ゼラチン	0. 4 4 6。

【0263】

第10層（高感度緑感乳剤層）

E m - E	銀	0. 7 9 4
E x C - 6		0. 0 0 2
E x M - 1		0. 0 1 3
E x M - 2		0. 0 1 1
E x M - 3		0. 0 3 0
E x M - 4		0. 0 1 7
E x Y - 5		0. 0 0 3
C p d - 3		0. 0 0 4
C p d - 4		0. 0 0 7
C p d - 5		0. 0 1 0
C p d - 7		0. 0 1 0
H B S - 1		0. 1 4 8
H B S - 5		0. 0 3 7
ポリエチルアクリレートラテックス		0. 0 9 9
ゼラチン		0. 9 3 9。

【0264】

第11層（イエローフィルター層）

C p d - 1	0. 0 9 4
固体分散染料 E x F - 2	0. 1 5 0
固体分散染料 E x F - 5	0. 0 1 0
油溶性染料 E x F - 7	0. 0 1 0
H B S - 1	0. 0 4 9
ゼラチン	0. 6 3 0。

【0265】

第12層（低感度青感乳剤層）

Em-O	銀	0. 112
Em-M	銀	0. 320
Em-N	銀	0. 240
ExC-1		0. 027
ExY-1		0. 027
ExY-2		0. 890
ExY-6		0. 120
Cpd-2		0. 100
Cpd-3		0. 004
Cpd-6		0. 009
HBS-1		0. 222
HBS-5		0. 074
ゼラチン		2. 058。

【0266】

第13層（高感度青感乳剤層）

Em-L	銀	0. 714
ExY-2		0. 211
Cpd-2		0. 075
Cpd-3		0. 001
HBS-1		0. 071
ゼラチン		0. 678。

【0267】

第14層（第1保護層）

0. 07 μ mのヨウ臭化銀乳剤	銀	0. 301
UV-1		0. 211
UV-2		0. 132
UV-3		0. 198
UV-4		0. 026

F-18	0.009
S-1	0.086
HBS-1	0.175
HBS-4	0.050
ゼラチン	1.984。

【0268】

第15層（第2保護層）

H-1	0.400
B-1（直径1.7 μ m）	0.050
B-2（直径1.7 μ m）	0.150
B-3	0.050
S-1	0.200
ゼラチン	0.750。

【0269】

更に、各層に適宜、保存性、処理性、圧力耐性、防黴・防菌性、帯電防止性及び塗布性をよくするために、W-1ないしW-6、B-4ないしB-6、F-1ないしF-17及び、鉛塩、白金塩、イリジウム塩、ロジウム塩が含有されている。

【0270】

有機固体分散染料の分散物の調製 第11層のE x F-2を次の方法で分散した。

【0271】

E x F-2のウェットケーキ（17.6重量%の水を含む）	2.800 kg
オクチルフェニルジエトキシメタンスルホン酸ナトリウム （31重量%水溶液）	0.376 kg
F-15（7%水溶液）	0.011 kg
水	4.020 kg
計	7.210 kg

（NaOHでpH=7.2に調整）。

【0 2 7 2】

上記組成のスラリーをディゾルバーで攪拌して粗分散した後、アジテータミル LMK-4 を用い、周速 1 0 m / s、吐出量 0. 6 k g / m i n、0. 3 m m 径のジルコニアビーズ充填率 8 0 % で分散液の吸光度比が 0. 2 9 になるまで分散し、固体微粒子分散物を得た。染料微粒子の平均粒径は、0. 2 9 μ m であった。

【0 2 7 3】

同様にして、E x F - 4、及び E x F - 9 の固体分散物を得た。染料微粒子の平均粒径はそれぞれ、0. 2 8 μ m、0. 4 9 μ m であった。E x F - 5 は欧州特許第 5 4 9, 4 8 9 A の実施例 1 に記載の微小析出 (M i c r o p r e c i p i t a t i o n) 分散方法により分散した。平均粒径は、0. 0 6 μ m であった。

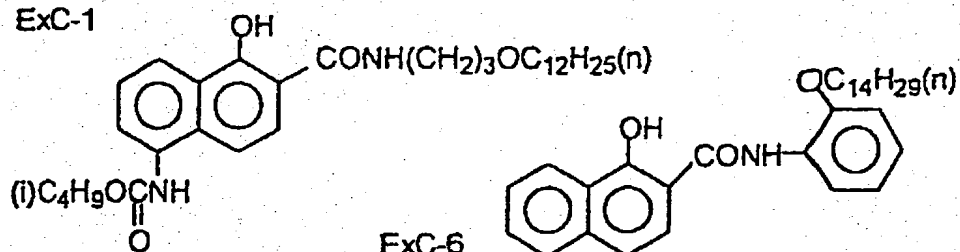
【0 2 7 4】

以下、各層の作製に用いた化合物を示す。

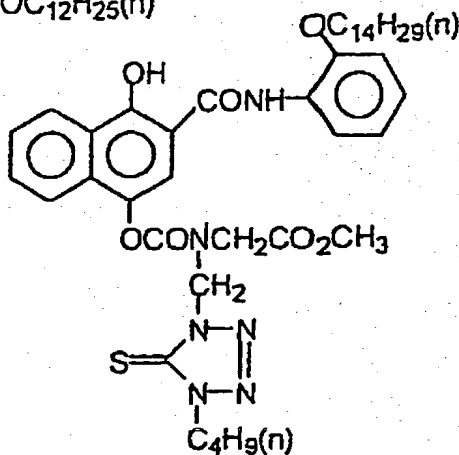
【0 2 7 5】

【化 4 1】

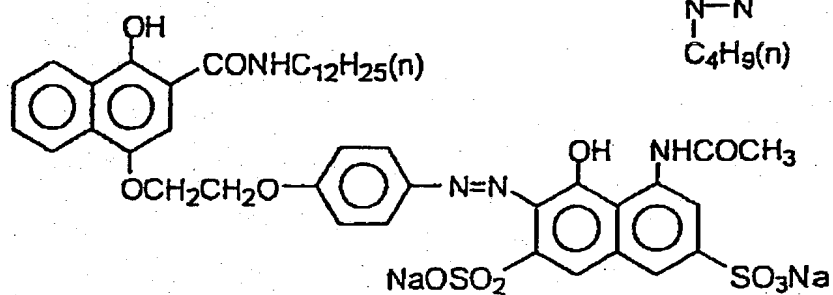
ExC-1



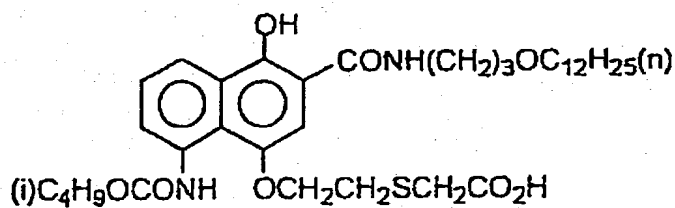
ExC-6



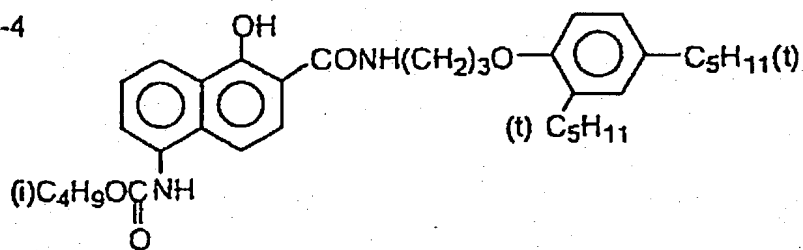
ExC-2



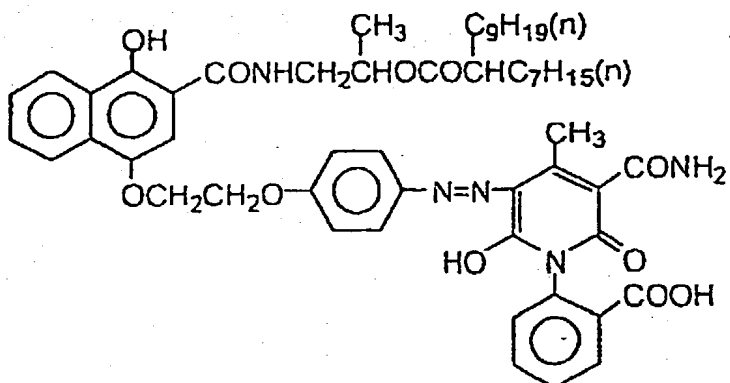
ExC-3



ExC-4



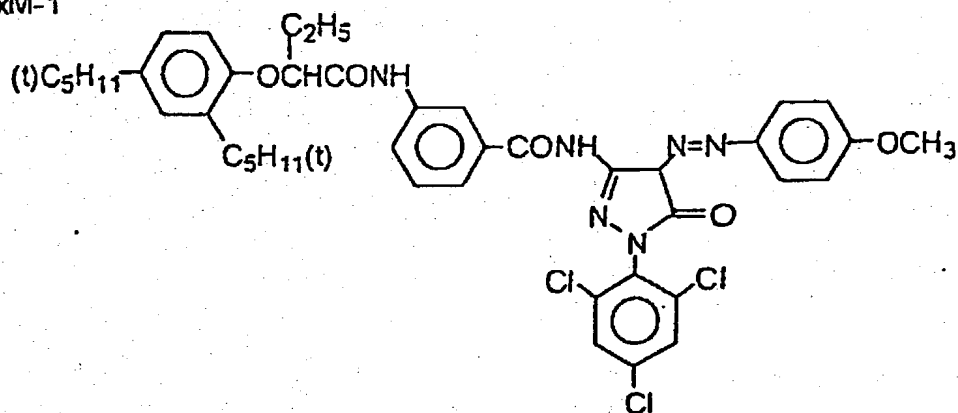
ExC-5



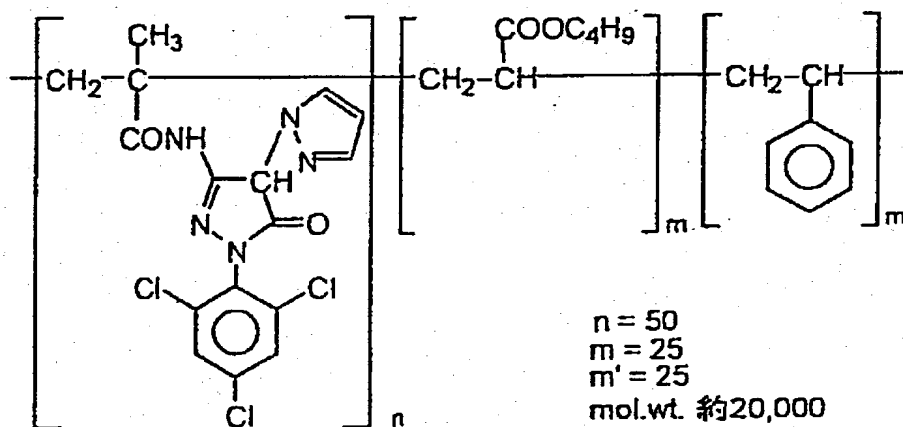
【 0 2 7 6 】

【化 4 2】

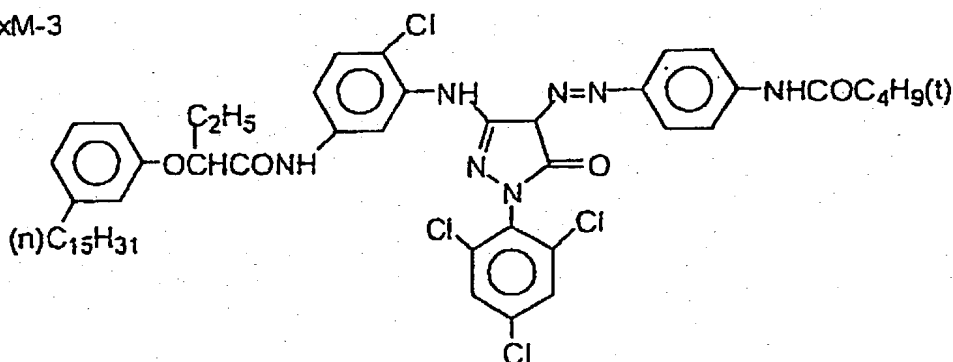
ExM-1



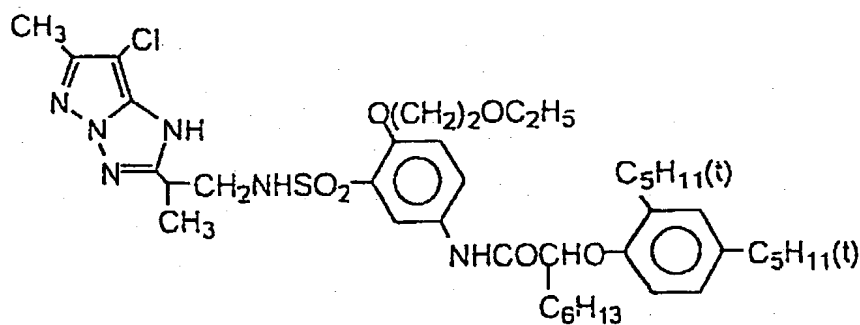
ExM-2



ExM-3



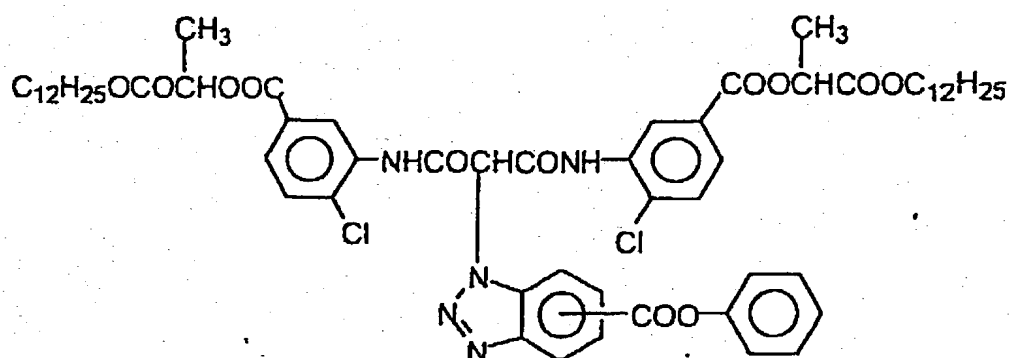
ExM-4



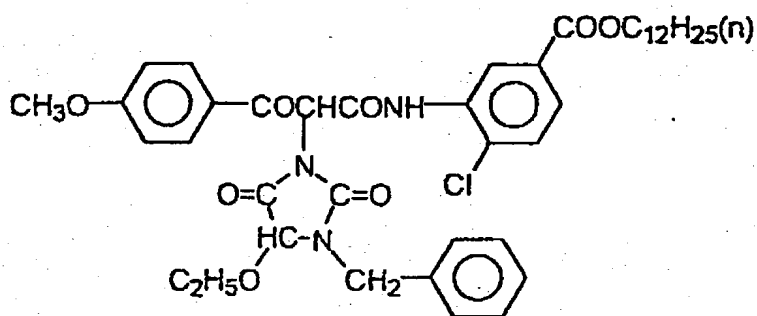
【0277】

【化 4 3】

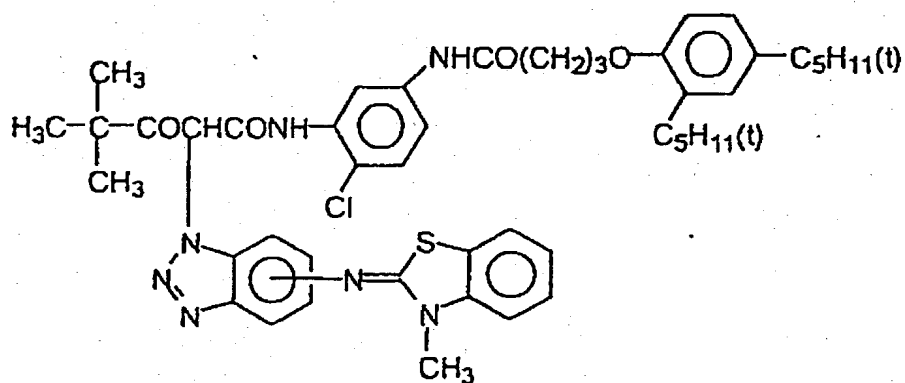
ExY-1



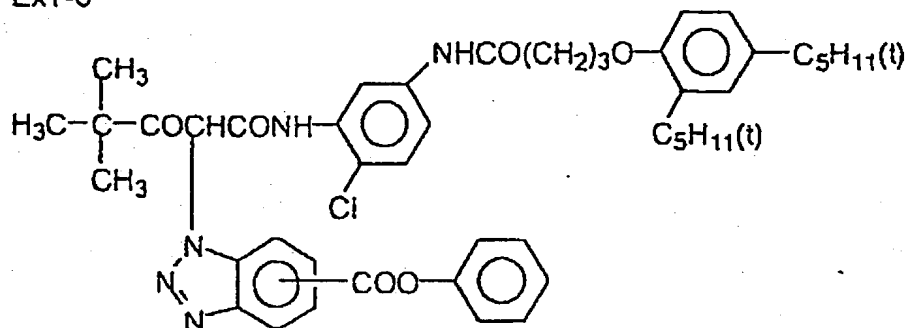
ExY-2



ExY-5



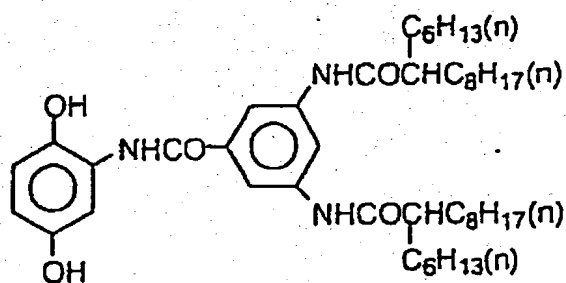
ExY-6



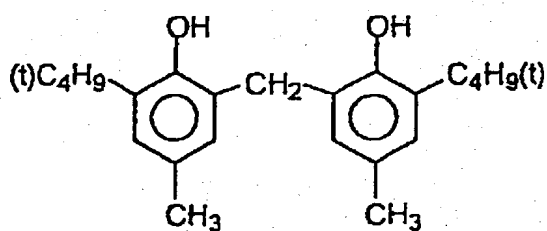
【 0 2 7 8 】

【 化 4 4 】

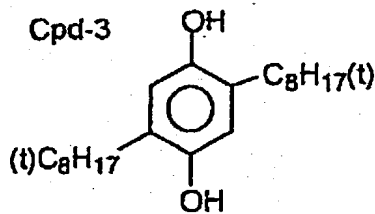
Cpd-1



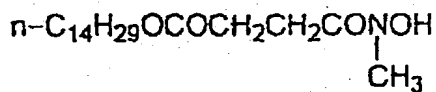
Cpd-2



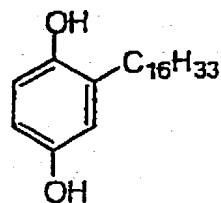
Cpd-3



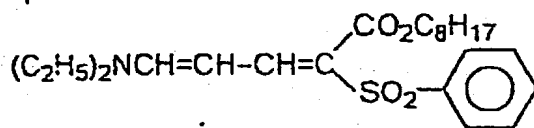
Cpd-4



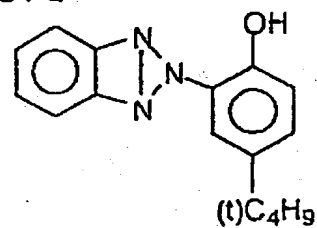
Cpd-5



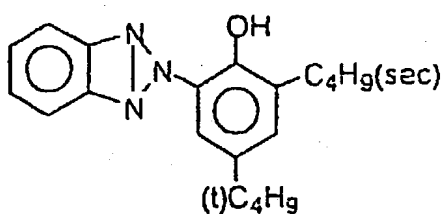
UV-1



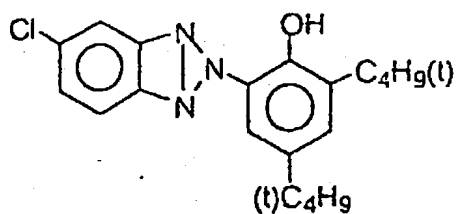
UV-2



UV-3



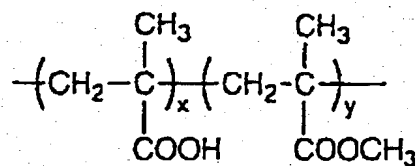
UV-4



【 0 2 7 9 】

【 化 4 5 】

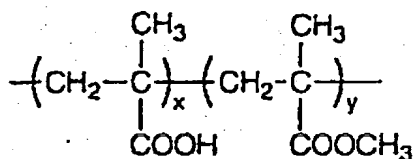
B-1



$x/y=10/90$ (重量比)

平均分子量 : 約35,000

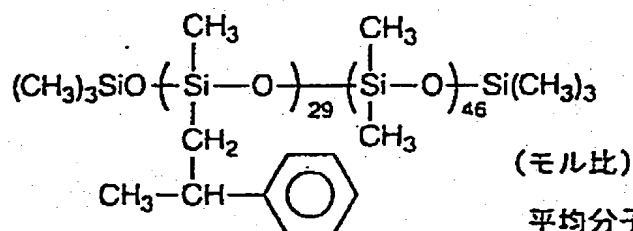
B-2



$x/y=40/60$ (重量比)

平均分子量 : 約20,000

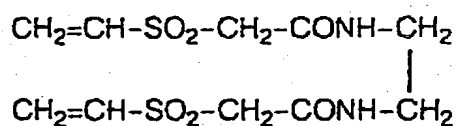
B-3



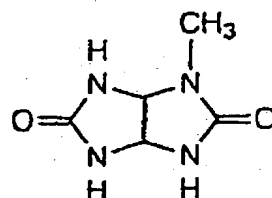
(モル比)

平均分子量 : 約8,000

H-1



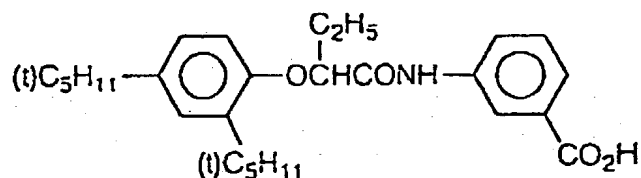
S-1



HBS-1 トリクレジルホスフェート

HBS-2 ジー n - ブチルフタレート

HBS-3

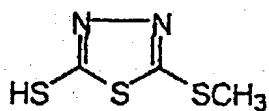


HBS-4 トリ (2 - エテルヘキシル) ホスフェート

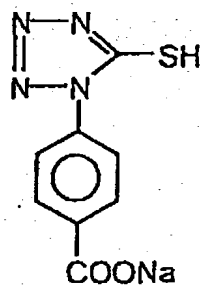
【 0 2 8 0 】

【 化 4 6 】

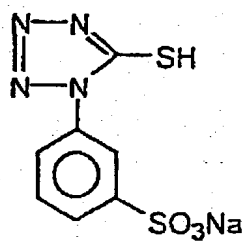
F-1



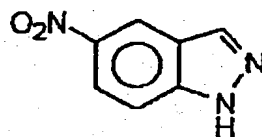
F-2



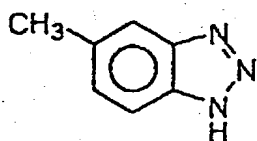
F-3



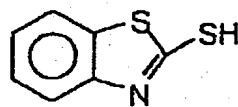
F-4



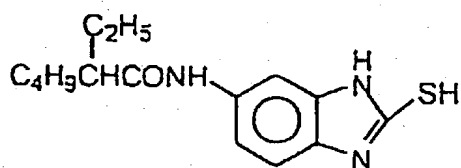
F-5



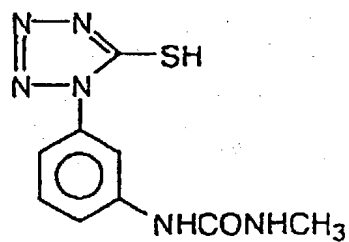
F-6



F-7



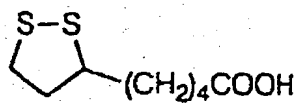
F-8



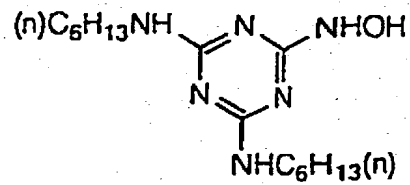
【 0 2 8 1 】

【化 4 7】

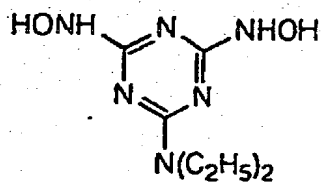
F-9



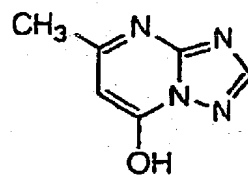
F-10



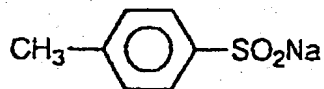
F-11



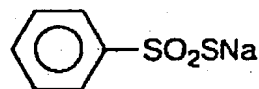
F-12



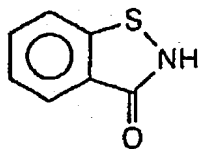
F-13



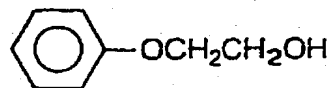
F-14



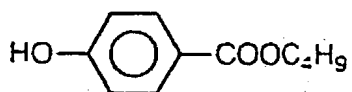
F-15



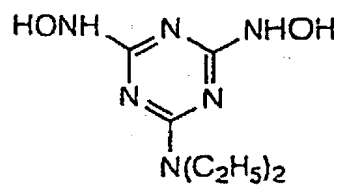
F-16



F-17



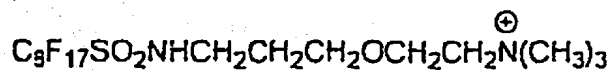
F-18



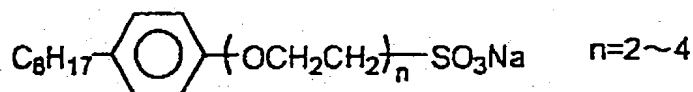
【 0 2 8 2 】

【化 4 8】

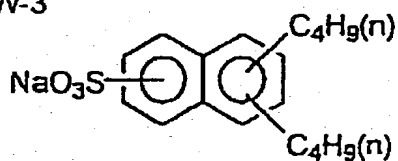
W-1



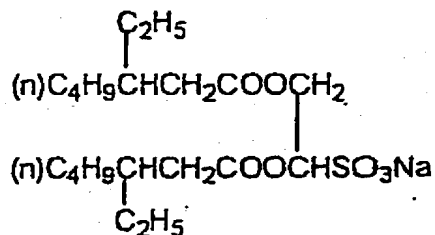
W-2



W-3



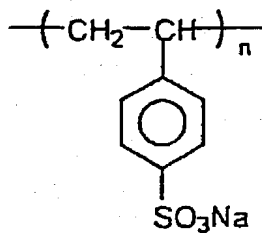
W-5



W-4

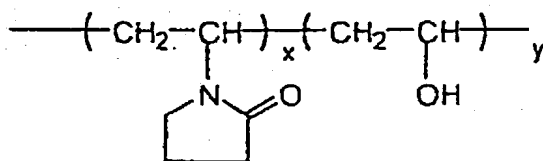


B-4



平均分子量：約750,000

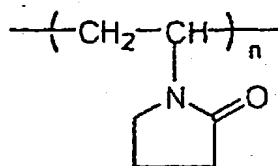
B-5



x/y=70/30 (重量比)

平均分子量：約17,000

B-6

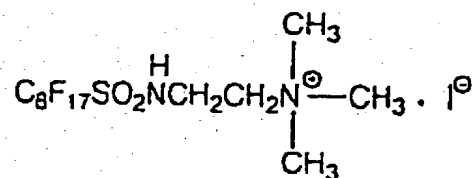


平均分子量：約10,000

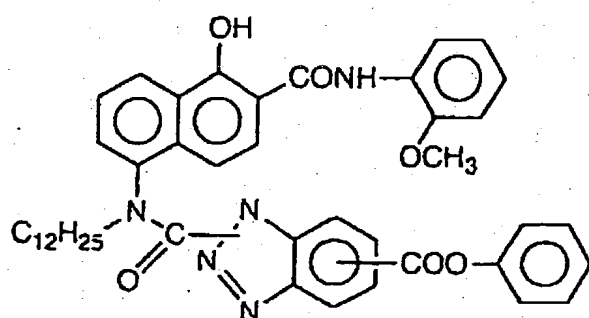
【0283】

【化49】

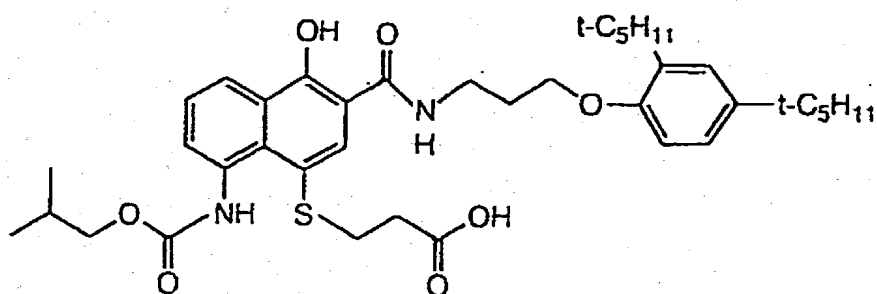
W-6



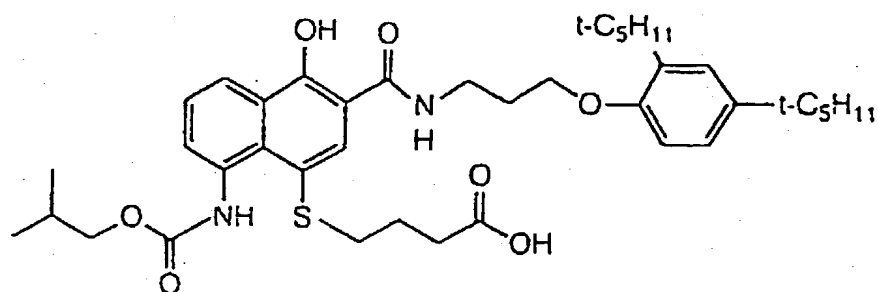
Cpd-6



Cpd-7



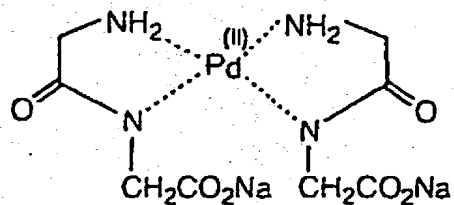
Cpd-8



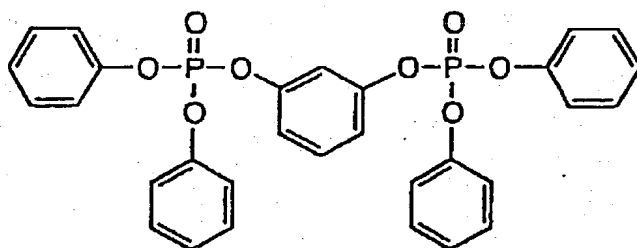
【0284】

【化50】

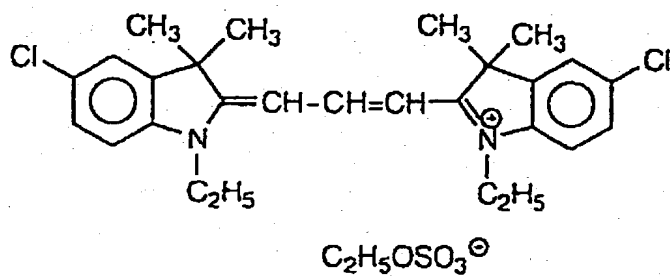
Cpd-9



HBS-5



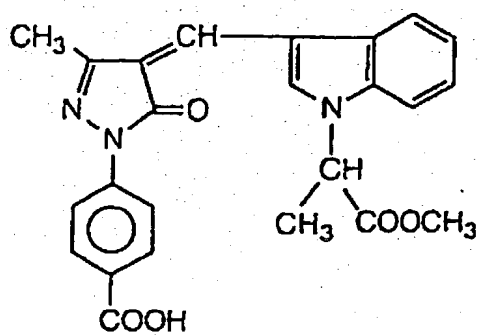
ExF-1



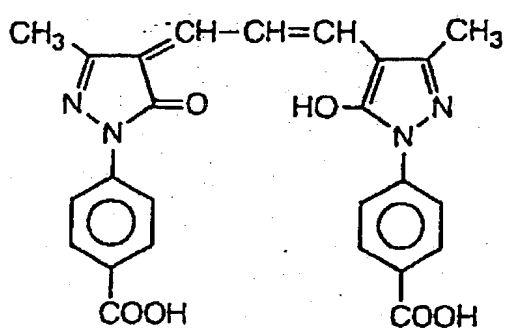
【0285】

【化 5 1】

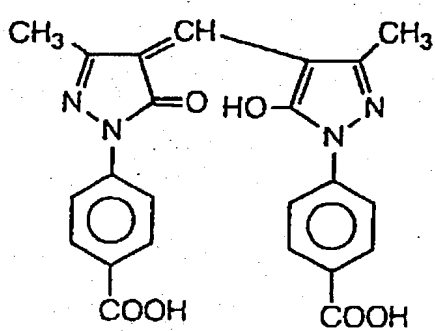
ExF-2



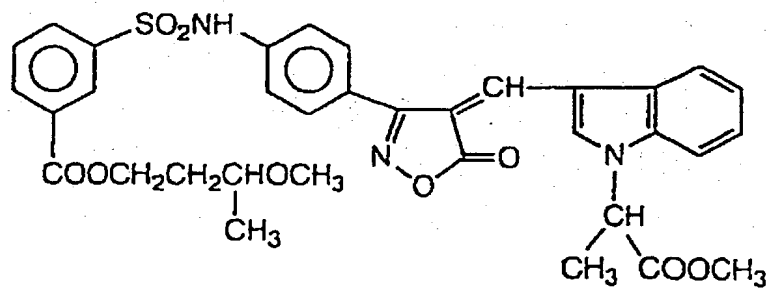
ExF-4



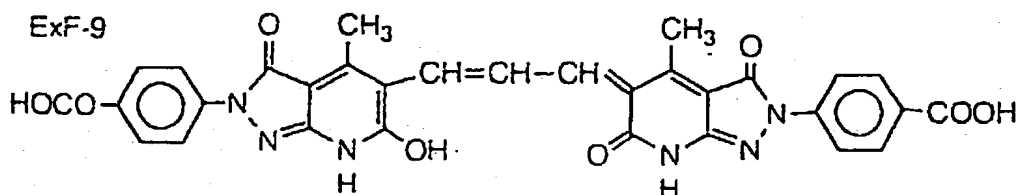
ExF-5



ExF-7



ExF-9



【 0 2 8 6】

以上の通りに作成したカラーネガ感光材料を、試料 1 0 1 とする。

【0 2 8 7】

以上のように調製したカラーネガフィルム試料 1 0 1 を I S O 1 0 0 7 規格に従った 2 4 0 - 2 5 E x (2 5 枚撮りのパトローネ入り) の A P S の形態に加工して使用した。

【0 2 8 8】

2. 現像処理

A. 新調製処理液による試験

(1) 本発明例 - 1 の現像処理

本発明の方法の現像処理及び画像情報読み取り装置として図 2 に示したローラーコート方式の現像主薬溶液の塗り付けとアルカリ剤を含浸させた処理ウエップと加熱ドラム方式の接触加熱を組み合わせた現像装置を使用した。加熱ドラムの回転速度が毎分 1 回転で、したがってカラーフィルムがドラムに接触している加熱時間は 4 5 秒である。ドラムは電熱加熱によってその表面温度が 8 5 ° C に調節されている。

【0 2 8 9】

したがってこの装置におけるカラーフィルムの流れは、次のようになる。すなわちカラーフィルムは、フィルム装填室 2 0 0 から矢じるし A の方向に送り出され、現像主薬溶液塗布部 2 0 6 において現像主薬溶液に半ば浸漬した塗布ローラーを介して感光層面がローラーと 5 秒間接しながら塗り付け塗布が行われたのち、アルカリ剤含浸処理ウエップの含浸層面とカラーフィルムの感光層面が接する形で加熱ドラムの周囲を時計方向に回転しながら加熱を受ける。剥離用ローラー 1 7 5 において処理ウエップから離れたフィルムは、ガイドローラー 1 7 7 により搬送経路にしたがって画像読み取り部に送られて画像情報の読み取りが行われる。図 2 の装置は、反射光による読み取りと透過光による読み取りの両方を行うことができるが、本実施例では、光源 2 1 1 T とセンサー 2 0 9 T からなる透過光による読み取り装置 1 1 4 を使用して読み取りを行った。

【0 2 9 0】

上記の本発明例 - 1 の現像主薬溶液とアルカリ剤溶液は、下記の組成の粘性現

像液である。

(現像主薬溶液) 処方量 (g)

4、5-ジヒドロキシベンゼン-1, 3-ジスルホン酸ナトリウム

0.5

亜硫酸ナトリウム

3.0

2-メチル-4-[N-エチル-N-(β-ヒドロキシエチル)

アミノ] アニリン硫酸塩

20.0

ヒドロキシメチルセルロース

3.0

水を加えて

0.5 リットル

pH (水酸化カリウムと硫酸にて調整)

1.0

(アルカリ剤溶液) 処方量 (g)

ジエチレントリアミン五酢酸

4.0

ヒドロキシルアミン

7.0

ジエチレングリコール

17.0

炭酸カリウム

59.0

エチレン尿素

5.5

臭化カリウム

1.4

ヒドロキシメチルセルロース

3.0

水を加えて

0.5 リットル

pH (水酸化カリウムと硫酸にて調整)

12.0

なお、上記の現像主薬溶液及びアルカリ剤溶液ともにヒドロキシメチルセルロースは、処方量を 10%NaOH水溶液 10ミリリットルに十分に混和してから添加した。

【0291】

(2) 比較例-1

上記の現像主薬溶液とアルカリ剤溶液を混合して調製した現像液を図2の現像主薬溶液塗り付け部203に満たし、送り出しローラー178からはアルカリ剤含浸処理ウェブの代わりにカバーフィルムを送り出して現像液を含んだカラー

フィルムを覆いながら加熱ドラムで現像が行われるようにした以外は本発明例-1と同じ方法で現像処理してデジタル画像情報を得てカラープリントを作成し、これを比較例-1とした。

(3) 比較例-2

本発明例-1と同じ方法で現像処理を行ったが、画像情報を読み取って用いる代わりに、通常の一様面露光方式のプリンタープロセサー (PP-1257V、富士写真フィルム (株) 製) を用いてカラープリントの作成を行って比較例-2とした。

(4) 参考例 (標準現像の例)

本発明の画像形成方法によって得られる画像品質が、市場で行われる凡用処理 (標準処理) で得られる画像品質と同等であることを示すために参考例として前述した標準処理による現像も行った。標準処理は、下記のカラーネガ用現像機と処理仕様によって現像処理を行った。すなわち、自動現像機としては、富士写真フィルム (株) 製自動現像機FP-363SCを用い、処理工程及び処理液組成は以下の仕様のものである。

(処理工程)

工程	処理時間	処理温度	補充量*	タンク容量
発色現像	3分 5秒	38.0℃	20ミリリットル	10.3リットル
漂 白	50秒	38.0℃	5ミリリットル	3.6リットル
定 着(1)	50秒	38.0℃	—	3.6リットル
定 着(2)	50秒	38.0℃	7.5ミリリットル	3.6リットル
安 定(1)	20秒	38.0℃	—	1.9リットル
安 定(2)	20秒	38.0℃	—	1.9リットル
安 定(3)	20秒	38.0℃	30ミリリットル	1.9リットル
乾 燥	1分30秒	60℃		

* 補充量は感光材料 0.039 m^2 当たり。

【0292】

安定液は (3) → (2) → (1) への向流方式であり、定着液も (2) から (1) へ向流配管で接続されている。尚、現像液の漂白工程への持ち込み量、漂白

液の定着工程への持ち込み量及び定着液の水洗工程への持ち込み量は感光材料 35 mm 巾 1.1 m 当たりそれぞれ 2.5 ミリットル、2.0 ミリットル、2.0 ミリットルであった。また、クロスオーバーの時間はいずれも 6 秒であり、この時間は前工程の処理時間に包含される。

【0293】

以下に処理液の組成を示す。

(発色現像液)	タンク液 (g)	補充液 (g)
ジエチレントリアミン五酢酸	2.0	4.0
4、5-ジヒドロキシベンゼン-1, 3-ジスルホン酸ナトリウム	0.4	0.5
ヒドロキシルアミン	10.0	15.0
亜硫酸ナトリウム	4.0	9.0
ジエチレングリコール	10.0	17.0
炭酸カリウム	39.0	59.0
エチレン尿素	3.0	5.5
臭化カリウム	1.4	—
2-メチル-4-〔N-エチル-N-(β-ヒドロキシエチル)アミノ〕アニリン硫酸塩	4.7	11.4
水を加えて	1.0 リットル	1.0 リットル
pH (水酸化カリウムと硫酸にて調整)	10.05	10.25

【0294】

(漂白液)	タンク液 (g)	補充液 (g)
1, 3-ジアミノプロパン四酢酸第二鉄アンモニウム一水塩	128	180
臭化アンモニウム	50	70
コハク酸	30	50
イミダゾール	20	30
マレイン酸	40	60

水を加えて	1.0 リットル	1.0 リットル
p H 【アンモニア水で調製】	4.4	4.0

【0 2 9 5】

(定着液)	タンク液 (g)	補充液 (g)
重亜硫酸アンモニウム (7 2 % 溶液)	20	80
チオ硫酸アンモニウム水溶液 (750 g / リットル)	280 ミリリットル	1000 ミリリットル
イミダゾール	5	45
2-(N,N- ジメチル) エチルアミノメルカプトテトラゾール	1.0	3.0
エチレンジアミン四酢酸	8	12
水を加えて	1.0 リットル	1.0 リットル
p H 【アンモニア水、酢酸で調製】	7.0	7.0

【0 2 9 6】

(安定液)	タンク液、補充液共通	(単位 g)
p - トルエンスルフィン酸ナトリウム	0.03	
p - ノニルフェノキシポリグリシドール		
(グリシドール平均重合度 1 0)	0.4	
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	0.05	
1, 2, 4 - トリアゾール	1.3	
1, 4 - ビス (1, 2, 4 - トリアゾール - 1 - イルメチル)		
ピペラジン	0.75	
1, 2 - ベンゾイソチアゾリン - 3 - オン	0.10	
水を加えて	1.0 リットル	
p H	8.5	

B. 経時した処理液による試験

上記の本発明 - 1 及び比較例 - 1 において、現像処理ののち、現像処理装置に処理液を充填したまま 5 日間放置し、同じ処理液を使用して上記した試験を反復

した。これを本発明-1' 及び比較例-1' とした。

3. 画像の読み取りと画像処理

本発明例-1 と比較例-1 の試料は、画像情報読み取りを行って得た画像情報を、図4で説明したデジタル画像処理部70でポジ画像を生成しプリンタに出力した。

【0297】

本発明例-1 と比較例-1 では、上記の構成で制作された入力用画像を電氣的画像信号に変換し、その信号を入力してポジ画像を作ることができる市販の入力機の例として高速スキャナー／画像処理ワークステーションSP-1500（富士写真フイルム（株）製）、市販の出力機の例としてレーザープリンター／ペーパープロセッサLP-1500SC（富士写真フイルム（株）製フロンティア350）を使用した。また、SP-1500に関しては、前記画像処理が行えるようにプログラムソフトを変更して使用した。

また、標準処理及び比較例-2には、現在一般的な面露光方式の富士写真フイルム（株）製ミニラボPP-1257Vを使用した。この装置は、現像処理済みカラーネガを透過してカラーペーパー上に焼き付けが行われる同時全面露光方式のプリンターが搭載され、フィルターの制御でカラーバランスや焼き付け露光量を調節する現在の市場で普通に行われている方式のプリンタープロセッサである。

【0298】

本発明例-1、1'、比較例-1、1' 及び2、参考例（標準処理）の現像済みフイルムのプリントには、いずれもカラーペーパーとして市販のフジカラーペーパー SUPER FA Type Dを使用し、現像処理は一般用のカラーペーパー処理処方CP-48Sとその処理剤（いずれも富士写真フイルム（株）製）を用いて行った。

【0299】

4. 写真特性試験の方法

各試験用フイルムにISO5800（カラーネガフイルムの感度測定法）記載の標準C光源による照明のもとで標準露光量、その1/2のアンダー露光及び標

準の4倍のオーバー露光の3水準の露光量で、グレーの壁を背景に人物のスナップ撮影をし、現像処理条件は上記の本発明例及び各比較例のように変更して行い、上記したカラーペーパーとプリンタープロセサーを用いて評価用の画像を得た。この評価用画像の粒状のなめらかさを重点に総合画質を、写真評価を専門とする10人に下記5点法で採点してもらい平均点で評価した。

【0300】

非常に劣り、許容できない。・・・・1点

やや劣り、許容できない。・・・・2点

比較的劣るが許容できる。・・・・3点

比較的優れ、好ましい。・・・・4点

非常に好ましい。・・・・5点

【0301】

5. 試験結果

新調製した処理液による試験

表4から判るように、現像処理は本発明の方法であるが、面露光方式のPP-1257Vで得た比較例-2のカラープリントの画像は、低コントラストで色濃度に低い劣悪画像であった。現像処理液を現像主薬溶液とアルカリ剤溶液に分けずに1液構成の現像液としたが、画像処理は加えてある比較例-1では、フレッシュ液では良好な結果が得られたが、5日経時後の液で現像した比較例-1'の画像は濃度が低下して画像が悪化した。現像主薬溶液を供給してからアルカリ剤含浸処理ウェブと重ねて加熱ドラムで加熱現像してからその画像情報を読み取って画像処理を行った本発明例-1は、標準処理の参考例とほぼ同等の画像品質を有することが示された。更にその性能は5日経時後の現像主薬溶液とアルカリ剤溶液で処理した本発明例-1でも維持され、閑散処理時でも十分に能力が発揮できることがわかった。

試験結果を表4に記載した。

【0302】

【表 4】

表 4

処理	処理の内容		調液直後			5 日経時後		
	現像処理	画像処理	- 2 絞り	標準露光	+ 3 絞り	- 2 絞り	標準露光	+ 3 絞り
本発明-1	2 液	あり	3. 6	3. 8	3. 8	3. 5	3. 7	3. 7
比較例-1	混合 1 液	あり	3. 6	3. 6	3. 7	3. 0	3. 1	3. 0
比較例-2	2 液	なし	2. 0	2. 7	2. 2	--	--	--
参考例	標準現像	なし	3. 6	3. 8	3. 7	--	--	--

【0 3 0 3】

実施例 2

(1) 本発明例-2

実施例 1 における本発明例-1 のカラー現像主薬溶液、アルカリ剤溶液処理・加熱工程を下記の黒白現像主薬溶液、アルカリ剤溶液処理・加熱工程に変更した以外は、本発明例-1 と同じカラーネガフィルム試料、装置及び方法によって試験を行った。

現像処理処方、温度、時間は、つぎのとおりである。

(黒白現像工程)

工程	処理時間	処理温度
黒白現像	2 0 秒	9 0. 0℃

加熱ドラムの表面温度を 9 0° C に設定し、回転速度を毎分 3 回転とすることによってフィルムの接触加熱時間を 1 0 秒に設定した。

〔黒白現像主薬溶液〕

処方値

ニトリロー N, N, N-トリメチレンホスホン酸

・ 5 ナトリウム塩

1.5 g

重亜硫酸ナトリウム

15 g

ハイドロキノン・モノスルホン酸カリウム

30 g

1-フェニル-4-メチル-4-ヒドロキシメチル

ー 3-ピラゾリドン	1.5 g
ヒドロキシメチルセルロース	3.0 g
水を加えて	0.5 リットル
pH (水酸化カリウムと硫酸にて調整)	2.0

【0304】

[アルカリ剤溶液]	処方値
ジエチレントリアミン五酢酸・5ナトリウム塩	2.0 g
炭酸カリウム	20 g
重炭酸カリウム	12 g
臭化カリウム	2.5 g
チオシアン酸カリウム	1.2 g
ヨウ化カリウム	2.0 mg
ジエチレングリコール	13 g
ヒドロキシメチルセルロース	3.0 g
水を加えて	0.5 リットル
pH (水酸化カリウムと硫酸にて調整)	10.60

なお、上記のいずれの溶液もヒドロキシメチルセルロースは、処方量を 10% NaOH 水溶液 10 ミリットルに十分に混和してから添加した。

【0305】

(2) 比較例-3

本発明例-2の黒白現像主薬溶液とアルカリ剤溶液を混合して黒白現像液とし (pH 10.0)、実施例-1の比較例-1と同様に処理した。

(3) 比較例-4

図2の加熱ドラムつき現像装置の加熱ドラムを 30°C に、またその回転速度を 3 分で 1 回転に設定し、フィルムの加熱ドラムへの接触時間を 90 秒とし、現像液を黒白現像液とした以外は、本発明例-1と同じ方法で塗布現像、画像読み取り、カラープリントの作成を行って比較例-4とした。

さらに、本発明-2、比較例-3は、3日間放置した後に実施例-1の場合と

同様に再処理した。

【0306】

処理終了後、本発明例－2 及び比較例－3 と 4 の各試料を実施例－1 同様の方法で画質評価を行った。

試験結果を表 5 に記載した。

【0307】

【表 5】

表 5

処理	処理の内容		撮影時の露光量(Fresh)			3 日経過後		
	現像処理	画像処理	－2 絞り	標準露光	＋3 絞り	－2 絞り	標準露光	＋3 絞り
本発明－2	2 液	あり	3. 0	3. 5	3. 5	3. 0	3. 4	3. 4
比較例－3	1 液	あり	3. 0	3. 5	3. 5	2. 1	2. 4	2. 4
比較例－4	非加熱	あり	2. 5	3. 0	3. 0	－	－	－

【0308】

表 5 に示すように、本発明例－2 の試料は、表 4 に前記した参考例と同じ液が経時しても十分の画質であるのに対して、比較例－3 は、経時した処理液で、また比較例－4 では新液で処理したときでも不満足な評価結果であった。

また表 4 に示したカラー現像液を用いた本発明例－1 と表 5 の黒白現像液を用いた本発明例－2 の比較から、黒白現像液を用いる方が現像処理は迅速であるが、本発明例－1 の色素画像を読み取るカラー現像液使用の方が画像品質は高い評価を得ている。

【0309】

〔実施例 3〕

(1) 本発明例－3 ～ 1 2

実施例 1 の本発明例－1 において、加熱現像時間を 3 0 秒に短縮し、加熱現像ののち、画像読み取りの前に次の透明化処理を行った。

【0310】

カラーフィルムの画像層と透明化処理シートを重ね合わせ、7 0 ° C で 4 0 秒

加熱した。シートは厚み 80 ミクロンの PET フィルムに厚み 20 ミクロンの 2, 4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-1, 3, 5-トリアジンをゼラチン重量の 0.5% 添加したゼラチン層を設けて膨潤時の厚みが 80 ミクロンの液膜となるようにしてあり、下記の組成の透明化処理液を予め飽和量（浸漬時間 28°C で 6 分）まで含浸してある。

【0311】

(透明化処理液)	(g)
メタンスルフィン酸アンモニウム	20
メタンチオスルホン酸アンモニウム	4
チオ硫酸アンモニウム水溶液 (700 g/リットル)	280 ミリリットル
定着促進剤 (表 5 参照)	5
エチレンジアミン四酢酸	15
カルボキシメチルセルロース	2
水を加えて	1.0 リットル
pH [アンモニア水、酢酸で調整]	7.4

試験結果を表 6 に記載した。

【0312】

【表 6】

表 6

試験 No.	定着促進剤	撮影時の露光量		
		- 2 絞り	標準露光	+ 3 絞り
本発明 - 3	—	3 . 0	3 . 5	3 . 0
本発明 - 4	F I - 1	3 . 5	3 . 8	3 . 6
本発明 - 5	F I - 5	3 . 7	3 . 8	3 . 7
本発明 - 6	F I - 3 7	3 . 5	3 . 8	3 . 7
本発明 - 7	F II - 1	3 . 8	3 . 9	3 . 9
本発明 - 8	F II - 3	3 . 7	3 . 8	3 . 5
本発明 - 9	F II - 4 2	3 . 8	3 . 7	3 . 6
本発明 - 1 0	F II - 8 5	3 . 9	3 . 8	3 . 6
本発明 - 1 1	F II - 8 6	3 . 7	3 . 8	3 . 8
本発明 - 1 2	F III (R ₄ =CH ₂ CH ₂ OH)	3 . 6	3 . 6	3 . 4

【 0 3 1 3 】

表 6 に示すように、本発明例 - 4 ~ 1 3 の透明化処理を行った各試料は、本発明例 - 3 よりも優れた評価を得ており、透明化処理液に定着促進剤を添加する本発明の態様が透明化処理の迅速化に寄与しており、迅速化しても画質の低下を防止したり、あるいは向上させる好ましい結果を与えることを示している。また、表 4 の参考例との比較から、本発明例 - 4 ~ 1 3 の各試料は、標準現像を行った場合と実質的に同等の画質が得られていることがわかる。

この試験で得られたカラープリントは、ネガフィルムの現像時間が短いのに、実質的に本発明例 - 1 と同等以上であった。

【 0 3 1 4 】

【発明の効果】

撮影済みカラーフィルムに現像主薬溶液とアルカリ剤溶液を別々に供給して、加熱を行い、加熱現像に続いて画像情報を読み取り、その読み取り画像情報に基づいて赤、青、緑の 2 デジタル画像情報を得る本発明の方法によって、現像処理

工程が経時に対して安定化することが可能となり、同時に、彩度（色濁りがない）や階調の点でも満足な画像品質の画像を得ることができる。また、加熱現像のち透明化処理を付加することによって画像品質はさらに優れたものとなる。さらに、処理工程が現像工程のみで脱銀用や安定浴用の処理剤も不要であって資源節減や環境負荷低減にも寄与する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の方法の工程の流れを模式的に示すブロック図。

【図 2】

本発明の画像形成方法の一態様に用いられる加熱ドラムよる画像形成装置の概略図。

【図 3】

図 1 に示した画像情報読み取り部 1 1 4 の構成を模式的に示すブロック図。

【図 4】

デジタル画像処理部の構成を示すブロック図。

【符号の説明】

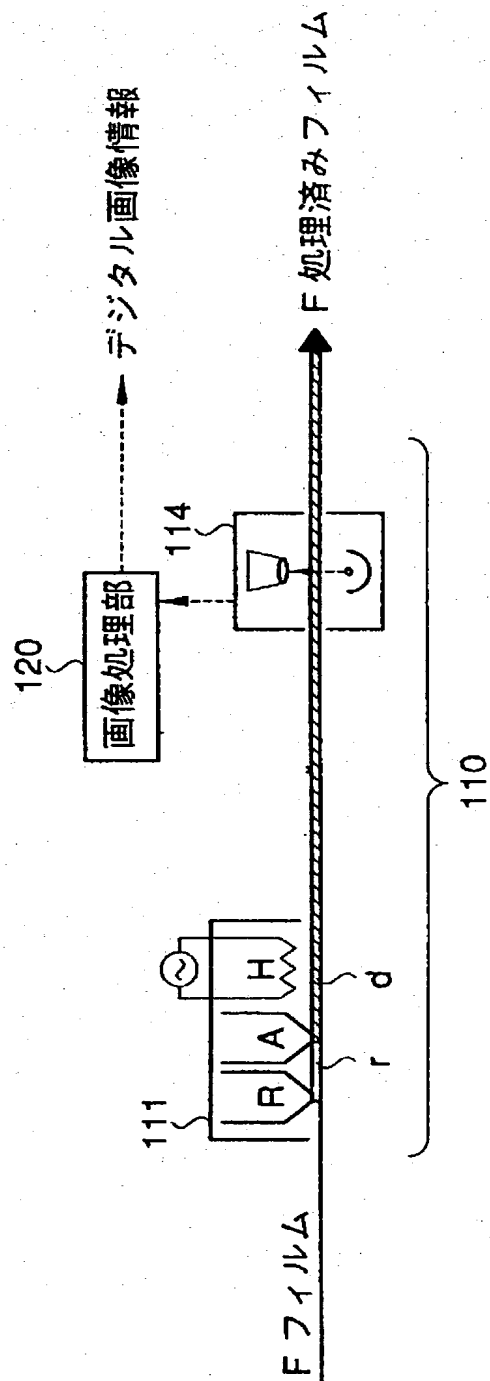
- F フィルム
- 3 1 光源
- 3 2 ミラー
- 3 4 光量調整ユニット
- 3 6 レンズ
- 3 5 CCDエリアセンサ
- 3 7 増幅器
- 3 8 A/D変換器
- 3 9 CCD補正手段
- 4 0 ログ変換器
- 4 1 インターフェース
- 7 0 デジタル画像処理部
- 7 1 デジタルカメラ

- 72 スキャナ
- 73 フロッピドライブ
- 74 MO (CD)
- 75 モデム
- 76 画像メモリ
- 77 色階調処理部
- 78 ハイパートーン処理部
- 79 ハイパーシャープネス処理部
- 110 フィルム処理及び画像読み取り部
- 111 現像部
- 112 第一画像情報読み取り部
- 114 第二画像情報読み取り部
- 177 ガイドローラー
- 120 画像処理部
- 170 加熱ドラム
- 175 処理済みウェブ剥離ローラー
- 178 送り出しローラー
- 180 処理済みウェブ巻き取りローラー
- 200 フィルム装填室
- 202 フィルム送り出しローラー
- 203 フィルム検出部
- 206 現像主薬溶液塗布部
- 208 加熱現像部
- 209T、209RA、209RB 読み取りセンサー
- 211T、211RA、211RB 読み取り光源

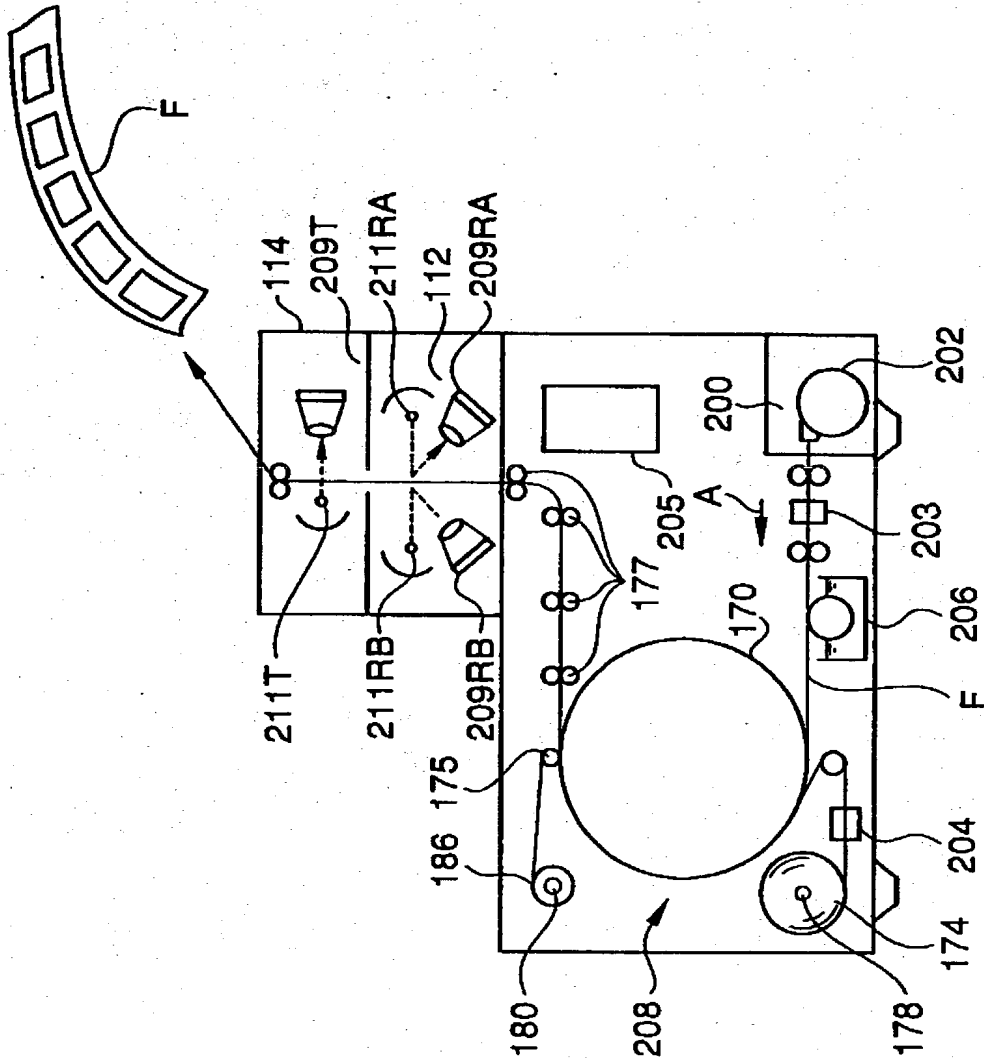
【書類名】

凶面

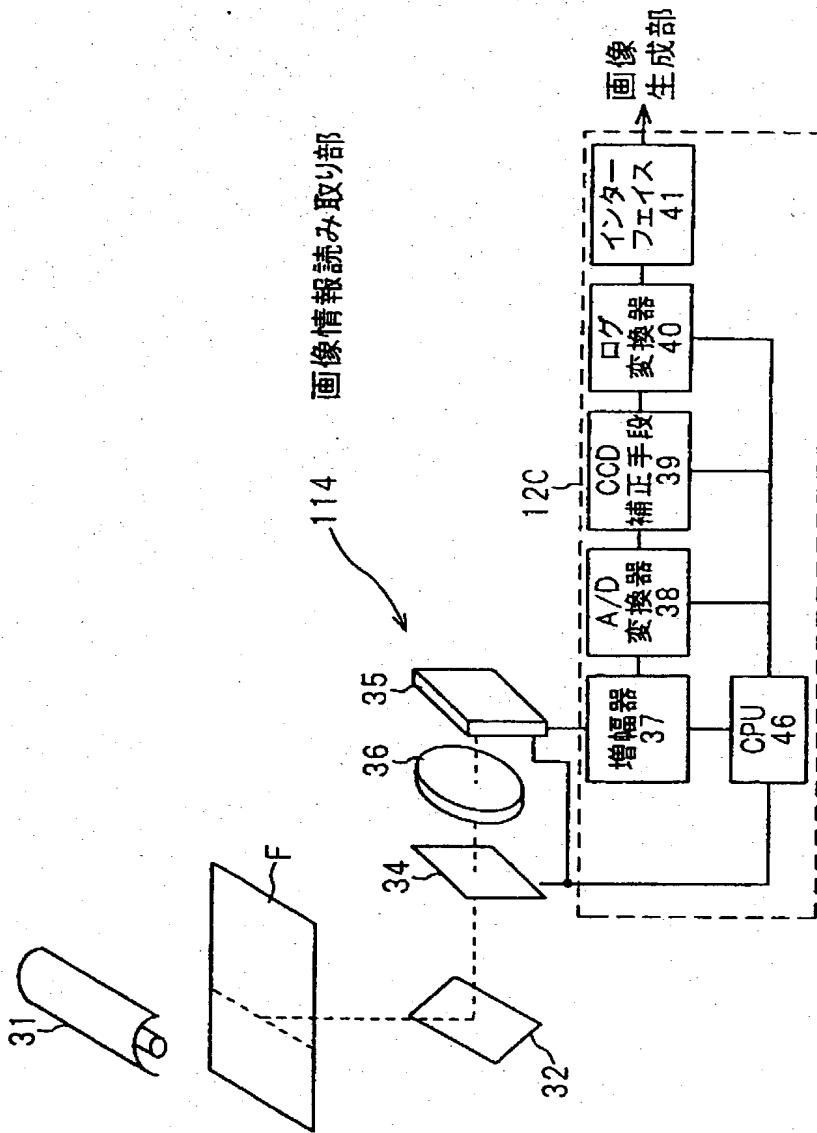
【図 1】



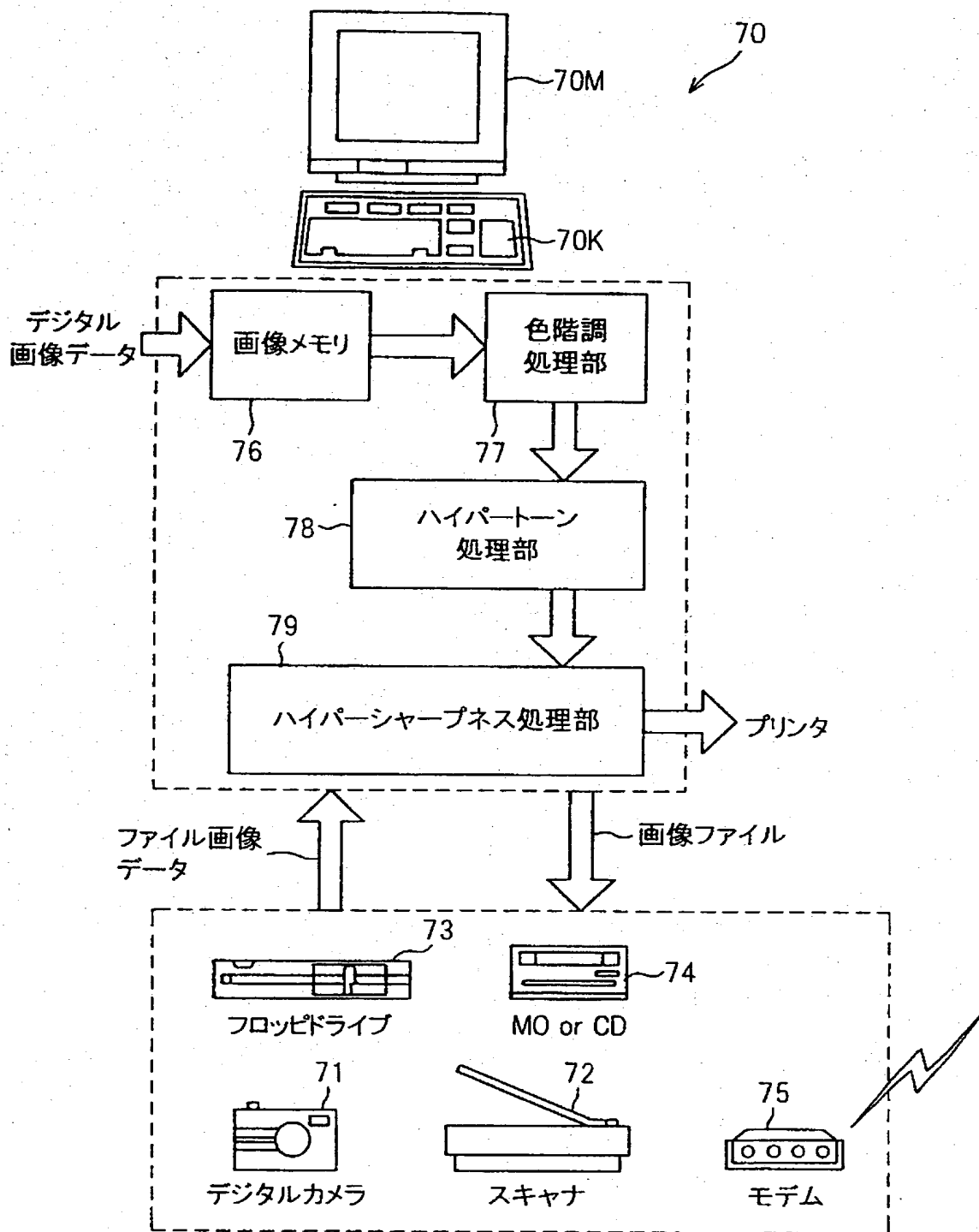
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 撮影済みカラーフィルムから色濁りの少ないデジタルカラー画像情報を簡易かつ短時間で得られるカラー画像形成方法を提示すること。かつ閑散期にも仕上がり品質の低下が少ない安定な画像形成方法を提示すること。

【解決手段】 カラー感光材料に現像処理を施し、得られた画像から画像情報を光電的に読み取って電気的なデジタル画像情報に変換する画像形成方法において、（１）現像処理に用いる現像液が、p H 7以下の現像主薬含有液とアルカリ剤含有液から構成されており、（２）感光材料に現像主薬含有液とアルカリ剤含有液を供給し、続いて感光材料を加熱して現像処理するカラー画像形成方法。

【選択図】 なし